

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-087283

(43)Date of publication of application : 31.03.1997

(51)Int.Cl.

C07D487/04

C07C211/54

G03G 5/05

G03G 5/06

G03G 5/06

G03G 5/06

(21)Application number : 07-310787

(71)Applicant : MITA IND CO LTD

(22)Date of filing : 29.11.1995

(72)Inventor : KAWAGUCHI HIROBUMI
 MIZUTA YASUSHI
 SUGAI AKIO
 SAITO SAKAE
 MATSUMOTO SHUNICHI
 FUKAMI TOSHIYUKI
 YAMASATO ICHIRO
 KAMIGAICHI TOSHIKAZU
 TANAKA YUJI
 AKIBA NOBUKO
 WATANABE YUKIMASA
 HANATANI YASUYUKI
 IWASAKI HIROAKI

(30)Priority

Priority number : 06295382

Priority date : 29.11.1994

Priority country : JP

07 39641

28.02.1995

07 39644

28.02.1995

JP

07180305

17.07.1995

JP

07180306

17.07.1995

JP

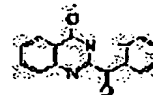
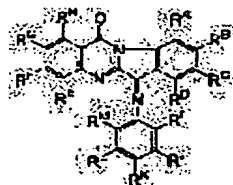
JP

(54) TRYPTANTHRINIMINE DERIVATIVE AND ELECTROPHOTOGRAPHIC RECEPTOR USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new derivative suitable as an electron transport agent, being made into an electrophotographic receptor excellent in sensitivity, durability and heat resistance.

SOLUTION: This tryptanthrinimine derivative is shown by formula I [RA to RH are each H, a (substituted) alkyl, a (substituted) alkoxy or nitro; RI to RM are each H, a (substituted) alkyl, a (substituted) aryl, a halogen, etc.]



THIS PAGE BLANK (USPTO)

such as N-(2-isopropylphenyl)-2,6-dinitrotryptanthrinimine. The derivative is obtained by reacting tryptanthrin of formula II with tryptanthrin of formula III in a mixed acid of nitric acid and sulfuric acid to give a nitrated tryptanthrin of formula III and reacting the compound with an aniline derivative of formula IV.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3448411

[Date of registration] 04.07.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-87283

(43)公開日 平成9年(1997)3月31日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 487/04	1 4 0		C 0 7 D 487/04	1 4 0
C 0 7 C 211/54		9280-4H	C 0 7 C 211/54	
G 0 3 G 5/05	1 0 4		G 0 3 G 5/05	1 0 4 B
5/06	3 1 2		5/06	3 1 2
	3 1 9			3 1 9

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 59 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平7-310787	(71)出願人	000006150 三田工業株式会社 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号
(22)出願日	平成7年(1995)11月29日	(72)発明者	川口 博文 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平6-295382	(72)発明者	水田 泰史 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内
(32)優先日	平6(1994)11月29日	(72)発明者	菅井 章雄 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 亀井 弘勝 (外1名)
(31)優先権主張番号	特願平7-39641		
(32)優先日	平7(1995)2月28日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		
(31)優先権主張番号	特願平7-39644		
(32)優先日	平7(1995)2月28日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

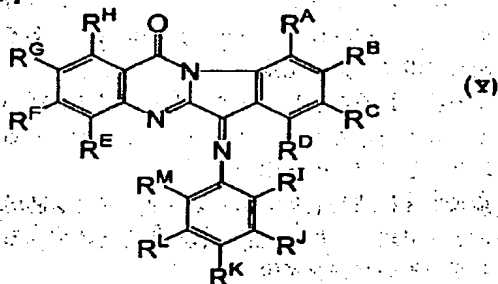
(54)【発明の名称】 トリプトアントリンイミン誘導体およびこれを用いた電子写真感光体

(57)【要約】

【課題】 電子輸送能に優れたトリプトアントリンイミン誘導体およびこれを用いた電子写真感光体を提供すること。

【解決手段】 一般式(Y)：

【化1】



(式中、 $R^A \sim R^B$ は同一または異なって水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基またはニトロ基を示す。 $R^I \sim R^J$ は同一または異なって水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有し

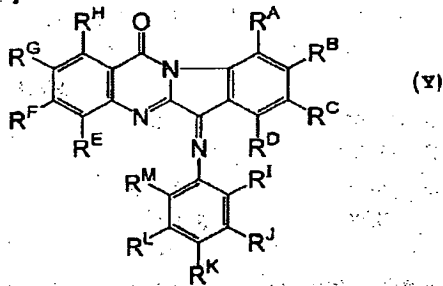
てもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいフェノキシ基、ハロゲン化アルキル基またはハロゲン原子を示す。) で表されるトリプトアントリンイミン誘導体、およびその誘導体(Y)を含有する感光体層を設けた電子写真感光体である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(Y)：

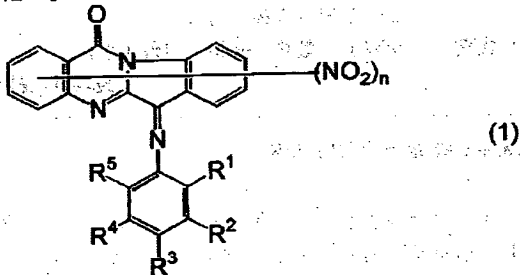
【化1】



(式中、 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 、 R^F 、 R^G および R^H は同一または異なって水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基またはニトロ基を示す。 R^I 、 R^J 、 R^K 、 R^L および R^M は同一または異なって水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいフェノキシ基、ハロゲン化アルキル基またはハロゲン原子を示す。) で表されるトリプトアントリンイミン誘導体。

【請求項2】一般式(1)：

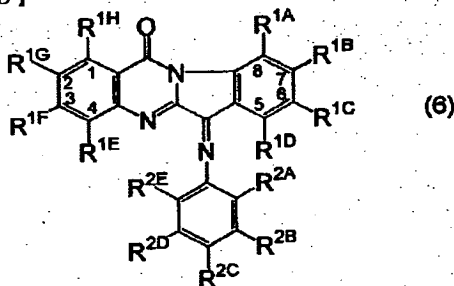
【化2】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、同一または異なって水素原子、アルキル基、アリール基、アラール基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基またはハロゲン原子を示し、 n は1~4の整数を表す。) で表される請求項1記載のトリプトアントリンイミン誘導体。

【請求項3】一般式(6)：

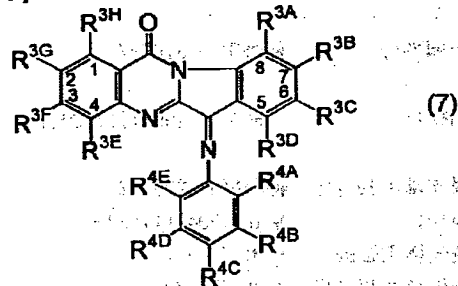
【化3】



(式中、 R^{1A} 、 R^{1B} 、 R^{1C} 、 R^{1D} 、 R^{1E} 、 R^{1F} 、 R^{1G} および R^{1H} は、同一または異なって水素原子、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアルコキシ基を示す。 R^{2A} 、 R^{2B} 、 R^{2C} 、 R^{2D} および R^{2E} は、同一または異なって水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラール基、置換基を有してもよいフェノキシ基またはハロゲン原子を示す。) で表される請求項1記載のトリプトアントリンイミン誘導体。

【請求項4】一般式(7)：

【化4】



(式中、 R^{3A} 、 R^{3B} 、 R^{3C} 、 R^{3D} 、 R^{3E} 、 R^{3F} 、 R^{3G} および R^{3H} のうち、少なくとも2つはニトロ基であり、かつ少なくとも1つはアルキル基またはアルコキシ基であり、残りの基は水素原子である。 R^{4A} 、 R^{4B} 、 R^{4C} 、 R^{4D} および R^{4E} は同一または異なって水素原子、アルキル基、アルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラール基またはハロゲン原子を示す。) で表される請求項1記載のトリプトアントリンイミン誘導体。

【請求項5】導電性基体と、この導電性基体上に設けた感光層とからなる電子写真感光体であって、前記感光層が、請求項1で規定される一般式(Y)のトリプトアントリンイミン誘導体を含有することを特徴とする電子写真感光体。

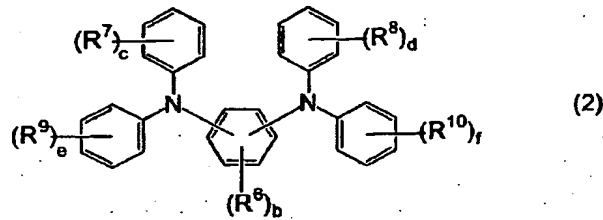
【請求項6】前記トリプトアントリンイミン誘導体が、請求項2で規定される一般式(1)の化合物である請求項5記載の電子写真感光体。

【請求項7】前記トリプトアントリンイミン誘導体が、請求項3で規定される一般式(6)の化合物である請求項5記載の電子写真感光体。

【請求項8】前記トリプトアントリンイミン誘導体が、請求項4で規定される一般式(7)の化合物である請求項5記載の電子写真感光体。

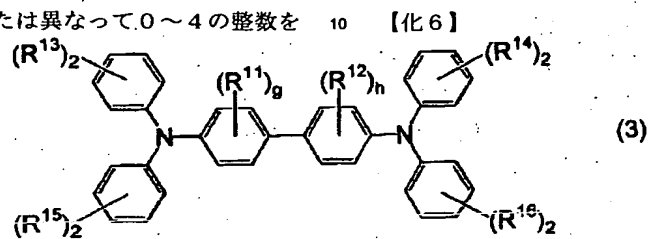
【請求項9】前記感光層が、一般式(2)：

【化5】



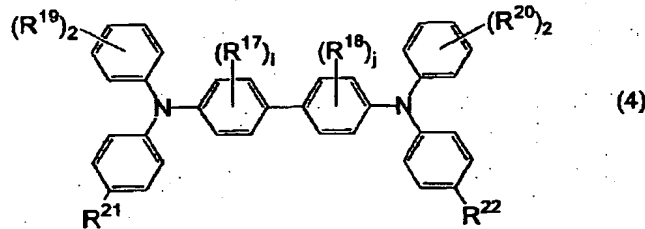
(式中、 $R^6 \sim R^{10}$ は同一または異なってアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはハロゲン化アルコキシ基を示す。 $b \sim f$ は同一または異なって0～4の整数を

表す。) で表されるフェニレンジアミン誘導体、一般式 (3) :



(式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は同一または異なってアルキル基を示す。 g および h は0～2の整数を表す。) で表されるベンジジン誘導体、一般

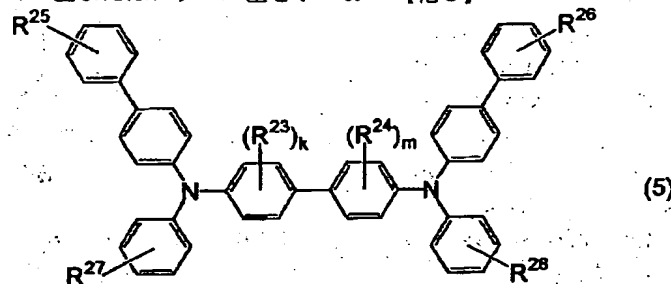
式(4) :
【化7】



(式中、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} および R^{20} は同一または異なってアルキル基を示し、 R^{21} および R^{22} は同一または異なって炭素数3～5のアルキル基またはアリール基を示

す。 i および j は0～2の整数を表す。) で表されるベンジジン誘導体および一般式(5) :

【化8】



(式中、 R^{23} および R^{24} は同一または異なってアルキル基を示し、 R^{25} および R^{26} は同一または異なって水素原子またはアルキル基を示し、 R^{27} および R^{28} は同一または異なって水素原子、アルキル基またはアリール基を示す。 k および m は0～2の整数を表す。) で表されるベンジジン誘導体から選ばれる少なくとも1種を含有する請求項5～8のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項10】前記感光層がフタロシアニン顔料からなる電荷発生剤を含有する請求項5～8のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項11】前記感光層が、-0.8～-1.4Vの

酸化還元電位を有する電子受容性化合物を含有している請求項5～8のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項12】前記感光層が、単層型である請求項5～8のいずれかに記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なトリプトアントリンイミン誘導体およびこれを用いた電子写真感光体に関し、より詳しくは、複写機、レーザープリンタ等の画像形成装置の高速化を図るのに好適な電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】上記複写機、レーザープリンタ等の電子写真プロセスによる画像形成装置には、静電潜像を形成させるための感光体が用いられており、近年、かかる感光体として、画像形成装置の光源の波長領域に感度を有する有機感光体（OPC）が広く使用されている。

【0003】有機感光体には、電荷発生層と電荷輸送層とを積み重ねた積層型いわゆる機能分離型のものが多いが、電荷発生物質と電荷輸送物質とを感光層中に分散させた単層型のものも知られている。また、有機感光体は、その表面に発生させる電荷により、いわゆる正帯電型と負帯電型とに分類されている。上記電荷輸送物質にはキャリア移動度が高いことが要求されているが、従来公知の電荷輸送物質のうち高いキャリア移動度を有するものの殆どが正孔輸送性であって、これを用いた有機感光体の構造は、機械的強度の観点から、電荷輸送層を最外層に設けた負帯電型の積層型に限られる。しかしながら、負帯電型の有機感光体は負極性コロナ放電を利用するためにオゾンの発生量が多く、環境を汚染したり感光体を劣化させるなどの問題を有している。

【0004】そこで、上記問題を解決するために、電子輸送剤を電荷輸送物質として使用することが検討されており、例えば特開平1-206349号公報にはジフェノキノン構造を有する化合物を電子写真感光体用の電子輸送剤として使用することが提案されている。上記公報によれば、ジフェノキノン類は電子輸送性が優れており、これを用いることによって光感度の良好な正帯電型感光体を得ることができる。

【0005】しかしながら、一般に、ジフェノキノン誘導体を含む従来の電子輸送剤は結着樹脂との相溶性に乏しく、ホッピング距離が長くなるために低電界での電子移動が生じ難い。このため、従来の電子輸送剤を含有した電子写真感光体は残留電位がかなり高くなり、感度が小さいという欠点があった。また、上記電子輸送剤は電荷発生剤として使用する顔料からの電子注入が不十分である。さらに、上記電子輸送剤は、溶剤への溶解性および結着樹脂などとの相溶性が劣っている。

【0006】また、有機感光体を単層型で使用できれば、感光体の製造が容易になり、被膜欠陥の発生を防止し、光学的特性を向上させる上でも多くの利点があるものの、単層型の有機感光層ではジフェノキノンと正孔輸送剤との相互作用により電子の輸送が阻害されるという問題があった。一方、特開平6-130688号公報には、ジフェノキノン誘導体である3, 5-ジメチル-3', 5'-ジ-*n*-ブチル-4, 4'-ジフェノキノンを電子輸送剤として用いた場合であっても、アルキル置換N, N, N', N'-テトラキス（4-メチルフェニル）-3, 3'-ジメチルベンジジン誘導体からなる正孔輸送剤と、フタロシアニン顔料からなる電荷発生剤と

を組み合わせる用いることにより、感度が良好な電子写真感光体を得ることができる旨の記載がある。しかしながらこの場合には、得られる感光体の耐磨耗性が不十分であるなどの欠点がある。

【0007】また、特公平5-21099号公報には、高い正孔輸送能を有する化合物として3, 3'-ジメチルベンジジン誘導体が開示されている。しかしながら、この誘導体は総じて融点が高い（およそ180℃以下程度）ため、これを用いて得られる感光層はガラス転移温度が低く、感光体の耐久性、耐熱性が不十分になるという問題がある。

【0008】本発明の主たる目的は、上述の技術的課題を解決し、電子写真感光体などの電子輸送剤として好適な新規化合物を提供することである。本発明の他の目的は、電荷発生剤からの電子の注入と輸送がスムーズに行われ、従来よりも感度が向上した電子写真感光体を提供することである。本発明の他の目的は、耐磨耗性に優れた有機感光層を有する電子写真感光体を提供することである。

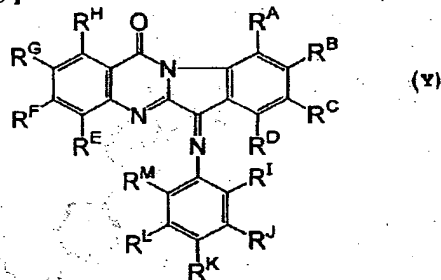
【0009】本発明のさらに他の目的は、感光層のガラス転移温度が十分に高く、耐久性および耐熱性に優れた電子写真感光体を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意研究を行った結果、一般式（Y）：

【0011】

【化9】



【0012】（式中、R^A、R^B、R^C、R^D、R^E、R^F、R^G および R^H は同一または異なって水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基またはニトロ基を示す。R^I、R^J、R^K、R^L および R^M は同一または異なって水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラールキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいフェノキシ基、ハロゲン化アルキル基またはハロゲン原子を示す。）で表されるトリプトアントリンイミン誘導体が従来のジフェノキノン系化合物よりも高い電子輸送能を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】上記一般式（Y）で表される本発明のトリプトアントリンイミン誘導体は、溶剤への溶解性および結

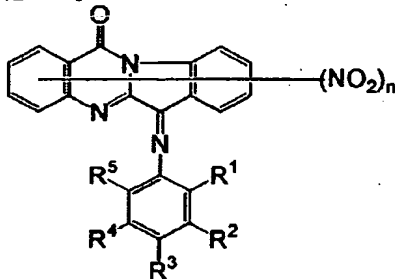
着樹脂との相溶性が良好であり、かつ電荷発生剤とのマッチングに優れているために電子の注入が円滑に行われ、とりわけ低電界での電子輸送性に優れるなど、従来のジフェノキノン系化合物よりも電子輸送剤としての機能に優れている。

【0014】従って、本発明の電子写真感光体は、導電性基体と、この導電性基体上に設けた感光層とからなり、前記感光層が前記トリプトアントリンイミン誘導体(Y)を含有することを特徴とする。これにより、高感度な有機感光体が得られる。本発明のトリプトアントリンイミン誘導体には下記の一般式(1)、(6)および(7)で表される化合物が包含される。

一般式(1)：

【0015】

【化10】



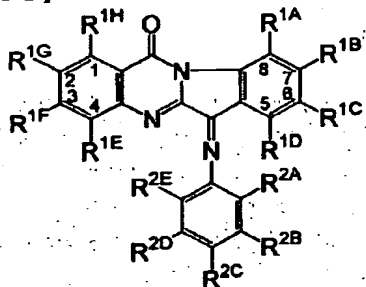
(1)

【0016】(式中、R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵は、同一または異なって水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基またはハロゲン原子を示し、nは1~4の整数を表す。)

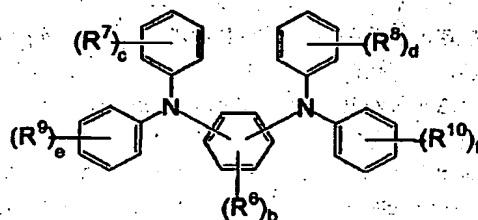
一般式(6)：

【0017】

【化11】



(6)

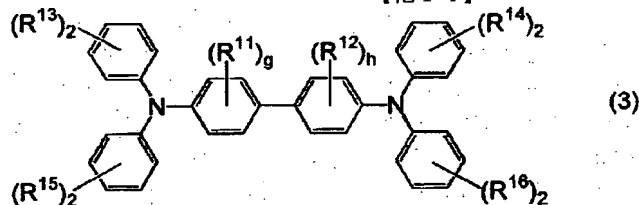


導体とを含有する。すなわち、トリプトアントリンイミン誘導体(Y)を電子輸送剤として用い、かつフェニレンジアミン誘導体(2)を正孔輸送剤として用いることにより、高感度でかつ耐摩耗性に優れた電子写真感光体が得られる。

【0023】また、本発明の他の好ましい電子写真感光体は、感光層が上記一般式(Y)で表されるトリプトアントリンイミン誘導体と、一般式(3)：

【0024】

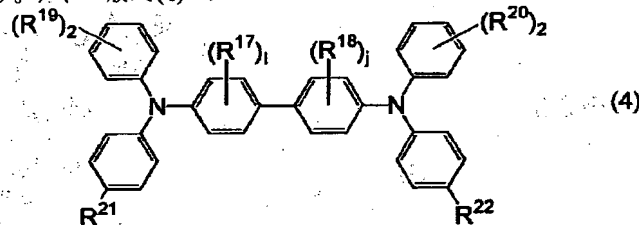
【化14】



【0025】(式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は同一または異なってアルキル基を示す。 g および h は0~2の整数を表す。)、一般式(4)：

【0026】

【化15】

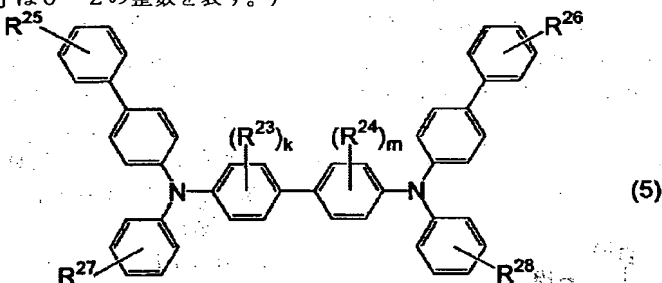


【0027】(式中、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} および R^{20} は同一または異なってアルキル基を示し、 R^{21} および R^{22} は同一または異なって炭素数3~5のアルキル基またはアリール基を示す。 i および j は0~2の整数を表す。)

または一般式(5)：

【0028】

【化16】



【0029】(式中、 R^{23} および R^{24} は同一または異なってアルキル基を示し、 R^{25} および R^{26} は同一または異なって水素原子またはアルキル基を示し、 R^{27} および R^{28} は同一または異なって水素原子、アルキル基またはアリール基を示す。 k および m は0~2の整数を表す。)で表されるベンジジン誘導体を含有する。

【0030】すなわち、上記トリプトアントリンイミン誘導体(Y)を電子輸送剤として用い、かつ特定の構造を有するベンジジン誘導体(3)、(4)または(5)を正孔輸送剤として用いることにより、高感度でかつ感光層のガラス転移温度が十分に高く、耐久性および耐熱性にも優れた電子写真感光体が得られる。さらに、前記トリプトアントリンイミン誘導体(Y)は、その高い電子輸送能を利用して、太陽電池、EL素子などの用途にも使用できる。

【0031】

【発明の実施の形態】前記一般式(Y)で表されるトリプトアントリンイミン誘導体において、アルキル基としては、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 s -ブチル、 t -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル等の炭素数が1~6の基があげられる。アリール基としては、例えばフェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリル等の基があげられる。アラールキル基としては、例えばベンジル、ベンズヒドリル、トリチル、フェネチル等のアルキル部分の炭素数が1~6である基があげられる。アルコキシル基としては、例えばメトキシ、エトキシ、 n -プロポキシ、イソプロポキシ、 t -ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ等の炭素数が1~6の基があげられる。ハロゲン化アルキル基としては、例えばクロロメチル、ブロモメチル、フルオロメチル、ヨードメチル、ジブロモメチル、トリフルオロメチル、1,2-ジクロロエチル、パーフルオ

11

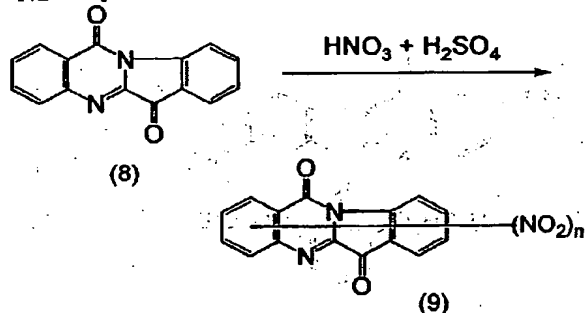
ロ t-ブチル、1-クロロヘキシル、1, 2-ジブロモペンチル、1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサヨードヘキシル等のアルキル部分の炭素数が 1~6 である基があげられる。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素があげられる。また、一般式 (I) 中、符号 n によって規定されるニトロ基の数は、1~4 の範囲で任意に選択される。

【0032】上記アリール基およびアラルキル基には、アルキル基、アルコキシル基、ハロゲン原子などの置換基が 1 個または 2 個以上置換していてもよく、その置換位置は限定されない。本発明のトリプトアントリンイミン誘導体 (I) の合成は、例えば下記反応行程式 (I) および (II) に示すようにして行われる。すなわち、トリプトアントリン (8) をニトロ化して化合物 (9) を合成し、この化合物 (9) とアニリン誘導体 (10) とを反応させることにより本発明の化合物 (I) が得られる。

反応行程式 (I)

【0033】

【化 17】



【0034】(式中、n は上記と同じである。)

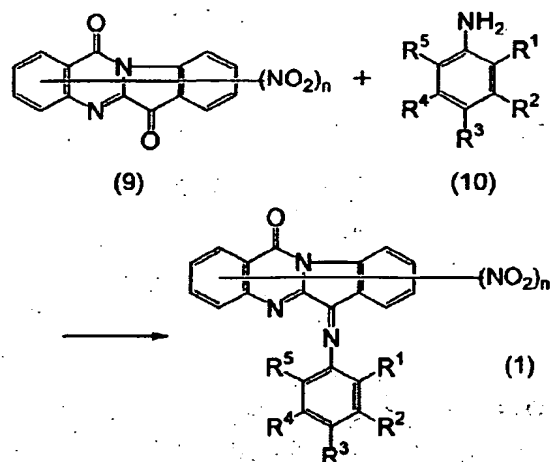
上記反応式に示すように、トリプトアントリン (8) を硝酸と硫酸との混合溶媒 (混酸) などの溶媒中で、通常 20~80℃ の温度で 30 分ないし 6 時間程度反応 (ニトロ化) させてニトロ化トリプトアントリン (9) を得る。硝酸と硫酸との混合比率は、通常、硝酸：硫酸 (重量比) で 1 : 2~4 : 1、好ましくは 1 : 1 である。

反応行程式 (II)

【0035】

【化 18】

12



【0036】(式中、R¹ ~ R⁵ および n は前記と同じである。)

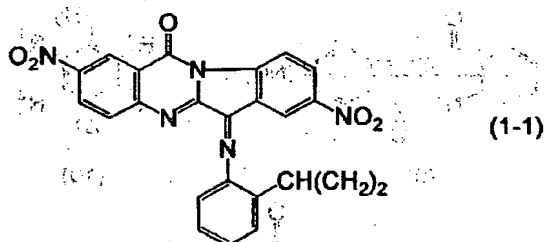
この反応式に示すように、上記化合物 (9) とアニリン誘導体 (10) とを適当な溶媒中で反応させることによりニトロ化トリプトアントリンイミン誘導体 (I) が得られる。上記反応の溶媒には、例えば酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が用いられる。反応は、通常、30~170℃、好ましくは 70~110℃ の温度で 20 分ないし 4 時間程度行われる。

【0037】本発明のトリプトアントリンイミン誘導体 (I) の具体例としては、例えば下記式 (I-1) ~ (I-11) に示される化合物が挙げられる。

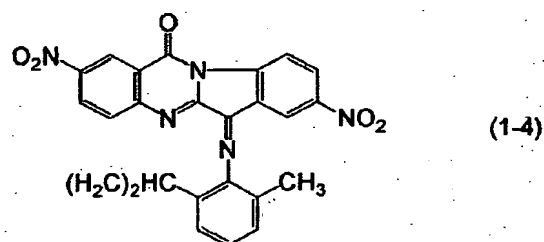
【0038】

【化 19】

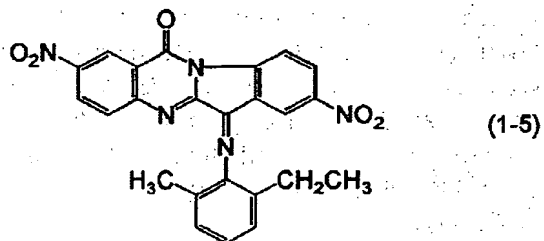
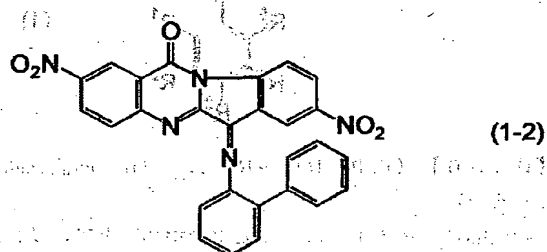
13



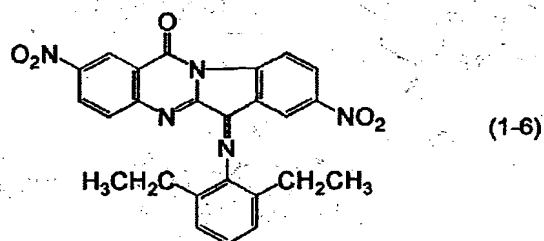
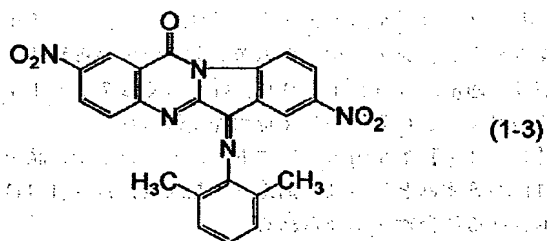
14



10



20



【0039】

【化20】

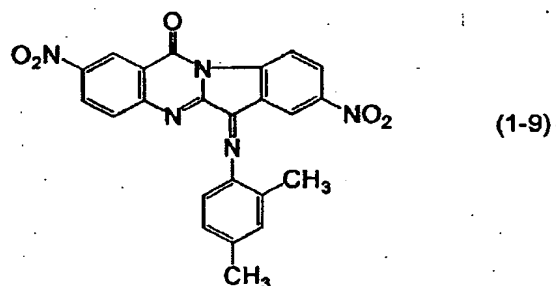
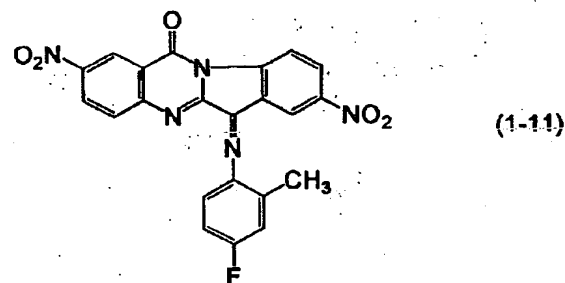
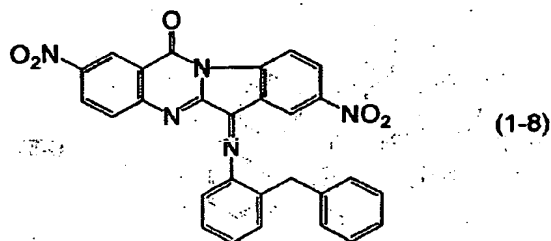
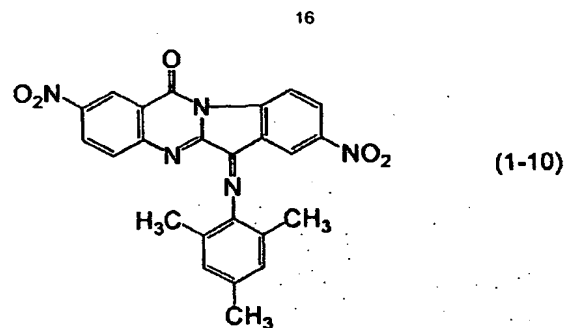
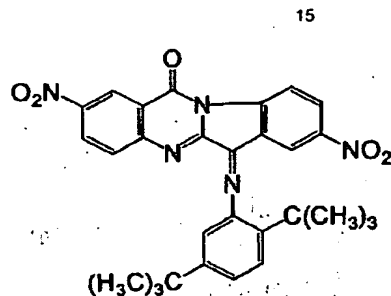
【0040】

【化21】

30

40

50



【0041】
【化22】

【0042】一般式(6)のトリプトアントリンイミン誘導体において、置換基 $R^{1A} \sim R^{1B}$ のうち、4つ以下、とりわけ2つ以下の置換基は、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアルコキシ基であり、残りの置換基が水素原子であるのが好ましい。置換基 $R^{2A} \sim R^{2E}$ のうち、少なくとも1つ、とりわけ少なくとも2つが水素原子であり、残りが水素原子以外の置換基であるのが好ましい。

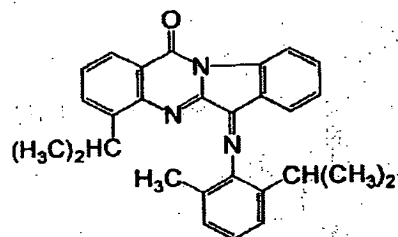
30 【0043】同様に、一般式(7)のトリプトアントリンイミン誘導体も、置換基 $R^{3A} \sim R^{3B}$ のうち、4つ以下、とりわけ2つ以下の置換基は、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアルコキシ基であり、残りの置換基が水素原子であるのが好ましい。置換基 $R^{4A} \sim R^{4E}$ のうち、少なくとも1つ、とりわけ少なくとも2つが水素原子であり、残りが水素原子以外の置換基であるのが好ましい。

【0044】トリプトアントリンイミン誘導体(6)の具体例としては、例えば下記式(6-1)～(6-7)で表される化合物があげられる。

40 【0045】

【化23】

17

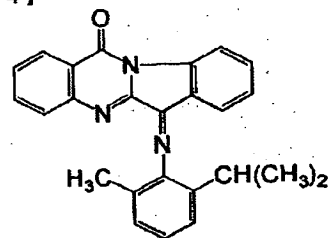


(6-1)

18

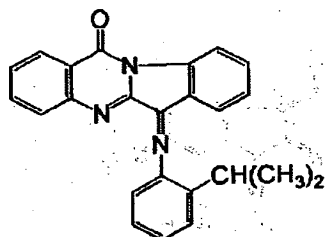
【0046】

【化24】

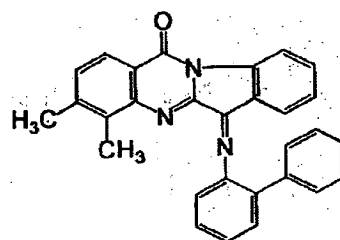


(6-4)

10



(6-2)

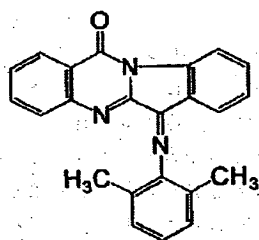


(6-5)

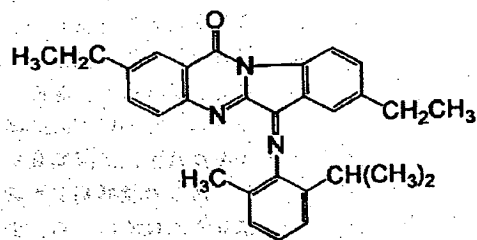
20

【0047】

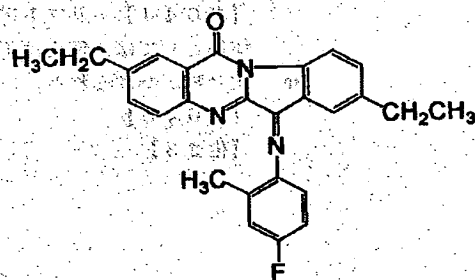
【化25】



(6-3)



(6-6)



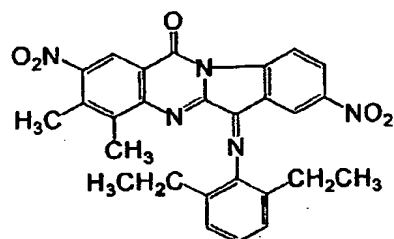
(6-7)

【0048】トリプトアントリンイミン誘導体(7)の具体例としては、例えば下記式(7-1)~(7-3)で表される化合物があげられる。

【0049】

【化26】

19



(7-1)

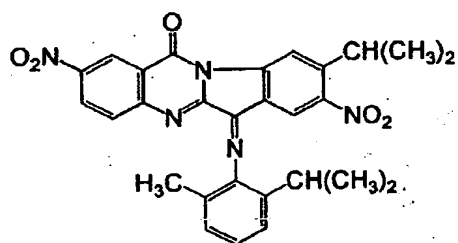
20

【0050】次に、本発明のトリプトアントリンイミン誘導体(6)の製造方法について説明する。

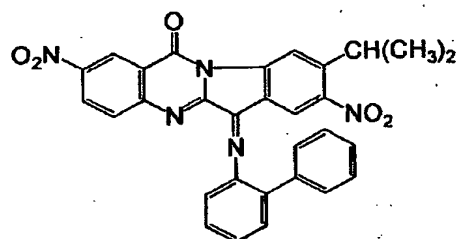
反応行程式(III)：

【0051】

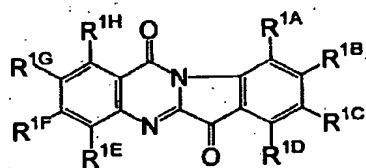
【化27】



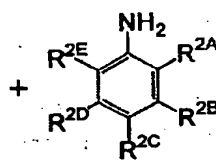
(7-2)



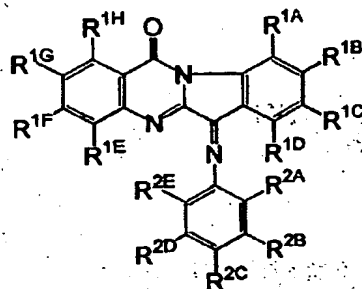
(7-3)



(11)



(10')



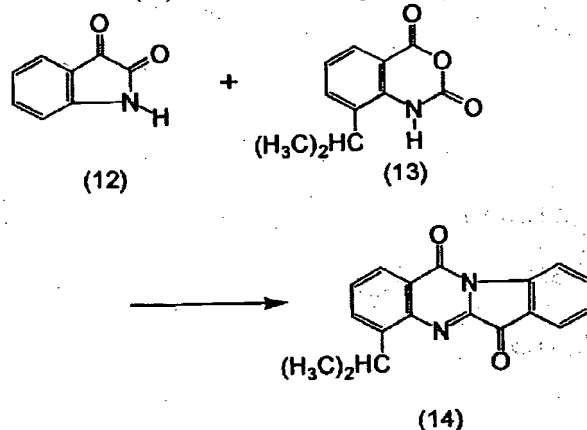
(6)

【0052】(式中、R^{1A}~R^{1B}およびR^{2A}~R^{2E}は前記と同じである。)

本発明のトリプトアントリンイミン誘導体(6)は、上記反応行程式(III)で表されるように、対応するトリプトアントリン誘導体(11)とアニリン誘導体(10')を反応さ

せて得られる。この反応は、通常、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の溶媒中で、30~170℃、好ましくは70~110℃の温度で2.0分ないし4時間程度行われる。

【0053】上記反応の出発物質であるトリプトアントリン誘導体(11)は、イサチン誘導体とイサト酸誘導体の無水物とを反応させて得られる。以下にその具体例として、4-イソプロピルトリプトアントリン(14)の合成方



【0055】4-イソプロピルトリプトアントリン(14)は、上記反応行程式(IV)で表されるように、イサチン(12)と8-イソプロピルイサト酸無水物(13)とを反応させて得られる。この反応は、通常ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ピリジン、クロロホルム、テト

法を示す。

反応行程式(IV)：

【0054】

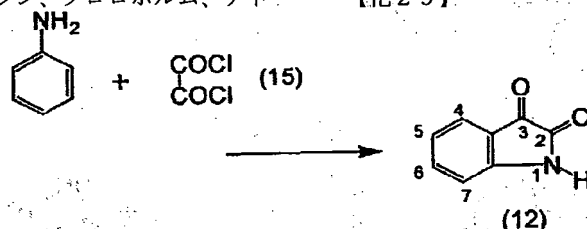
【化28】

ラヒドロフラン等の溶媒中にて、40～130℃の温度で1～8時間程度行われる。

【0056】なお、イサチン(4)は、反応行程式(V)：

【0057】

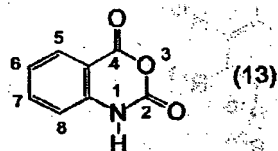
【化29】



【0058】で表されるように、アニリン誘導体と塩化オキサリル(15)とを、塩化アルミニウム等の触媒の存在下、ニトロベンゼン等の溶媒中にて、約70℃の温度で5時間程度反応させて得られる。また、式：

【0059】

【化30】



【0060】で表されるイサト酸無水物(13)は、イサチンを、過酸化水素および触媒量の硫酸などの存在下、酢酸などの溶媒中にて、60～70℃の温度で3時間程度反応させて得られる。一般式(7)のトリプトアントリンイミン誘導体は、一般式(6)の誘導体の製造方法と同様にして、対応するトリプトアントリン誘導体とアニリン誘導体を反応させて得られる。

【0061】本発明の電子写真感光体は、感光層を形成する結着樹脂が、上記一般式(1)、(6)または(7)で表

されるトリプトアントリンイミン誘導体を電子輸送剤として含有している。本発明のトリプトアントリンイミン誘導体(1)、(6)または(7)は、従来より電子輸送剤として用いられているジフェノキノン誘導体に比べてより拡がりを持ったπ電子共役系を有しており、高い電子輸送能を示す。また、溶剤への溶解性および結着樹脂との相溶性が良好であるとともに、電荷発生剤とのマッチングにも優れている。この電荷発生剤とのマッチングは、トリプトアントリン骨格に置換基を導入することでより優れたものとなる。

【0062】従って、上記トリプトアントリンイミン誘導体(1)、(6)または(7)を電子写真感光体における電子輸送剤として用いた場合、電荷発生剤からの電子の注入が円滑に行われ、低電界での電子輸送性が向上するとともに、再結合する電子と正孔との割合が減少し、見掛けの電荷発生効率が実際の値に近づく結果、感光体の感度が向上する。また、感光体の残留電位も低くなり、繰り返し露光を行った際の安定性、耐久性も向上する。

【0063】前記感光層は、電子輸送剤とともに、正孔輸送剤と電荷発生剤とを含有した単層型である場合と、電荷輸送層と電荷発生層とからなる積層型である場合と

があり、そのいずれであってもよいが、前記電子輸送剤の使用による効果は、単層型感光体において顕著に現れる。また、本発明の感光体は正帯電型および負帯電型のいずれもが可能であるが、特に正帯電型で使用するのが好ましい。

【0064】正帯電型感光体においては、露光工程において電荷発生剤から放出された電子が上記一般式(1)、(6)または(7)で表される電子輸送剤にスムーズに注入され、次いで電子輸送剤間での電子の授受によって感光層の表面に電子が移動し、あらかじめ感光層表面に帯電させておいた正電荷(+)を打ち消す。一方、正孔(+)は正孔輸送剤に注入され、途中でトラップされることなく、導電性基体の表面に移動し、あらかじめ導電性基体の表面に帯電させておいた負電荷(-)によって打ち消される。このようにして、本発明の化合物(1)、(6)または(7)を用いた正帯電型の感光体は、その感度が向上させることができると考えられる。

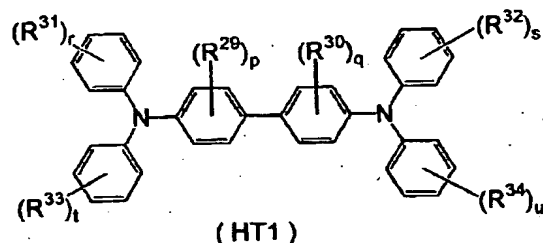
【0065】本発明の電子写真感光体における正孔輸送剤としては、従来公知の正孔輸送物質、例えば、N, N, N', N'-テトラキス(p-メチルフェニル)-3, 3'-ジメチルベンジジン等のジアミン系化合物、2, 5-ジ(4-メチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール系化合物、9-(4-ジエチルアミノステリル)アントラセン等のスチリル系化合物、ポリビニルカルバゾール等のカルバゾール系化合物、有機ポリシラン系化合物、1-フェニル-3-(p-ジメチルアミノフェニル)ピラゾリン等のピラゾリン系化合物、ヒドラゾン系化合物、トリフェニルアミン系化合物、イミダゾール系化合物、ピラゾール系化合物、トリアゾール系化合物、インドール系化合物、オキサゾール系化合物、イソオキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、チアジアゾール系化合物などが使用可能である。

【0066】具体的には、N, N, N', N'-テトラキス(p-メチルフェニル)-3, 3'-ジメチルベンジジン、1, 1-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-4, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、N-エチル-3-カルバゾリルアルデヒドジフェニルヒドラゾン、p-N, N-ジエチルベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン、4-[N, N-ビス(p-トルイル)アミノ]-β-フェニルスチルベン等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0067】正孔輸送剤としては、例えば下記的一般式(HT1)~(HT13)で表される化合物があげられる。

【0068】

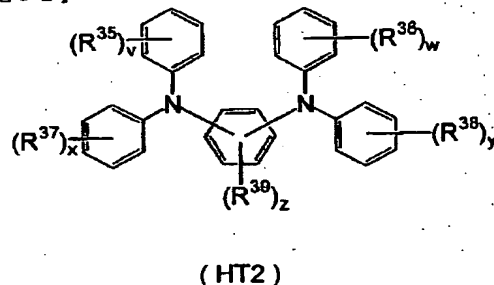
【化31】



【0069】(式中、R²⁹、R³⁰、R³¹、R³²、R³³およびR³⁴は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基または置換基を有してもよいアリール基を示す。pおよびqは同一または異なって1~4の整数を示し、r、s、tおよびuは同一または異なって1~5の整数を示す。なお、p、q、r、s、tまたはuが2以上のとき、各R²⁹、R³⁰、R³¹、R³²、R³³およびR³⁴は異なってもよい。)

【0070】

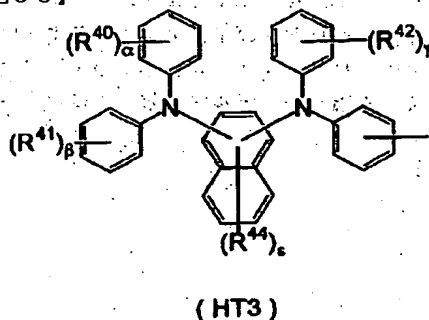
【化32】



【0071】(式中、R³⁵、R³⁶、R³⁷、R³⁸およびR³⁹は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基または置換基を有してもよいアリール基を示す。v、w、xおよびyは同一または異なって1~5の整数を示し、zは1~4の整数を示す。なお、v、w、x、yまたはzが2以上のとき、各R³⁵、R³⁶、R³⁷、R³⁸およびR³⁹は異なってもよい。)

【0072】

【化33】



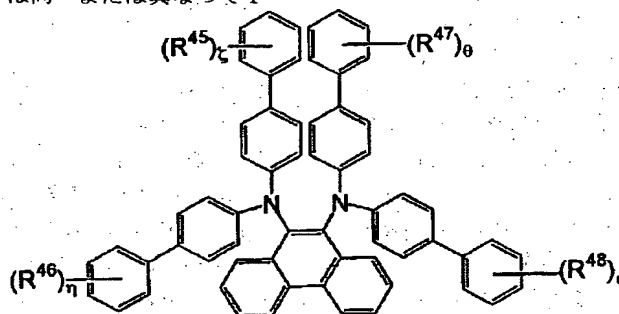
【0073】(式中、R⁴⁰、R⁴¹、R⁴²およびR⁴³は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換基を

有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基または置換基を有してもよいアリール基を示す。
 R^{44} は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基または置換基を有してもよいアリール基を示す。 α 、 β 、 γ および δ は同一または異なって1～

5の整数を示し、 ϵ は1～6の整数を示す。なお、 α 、 β 、 γ 、 δ または ϵ が2以上のとき、各 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} および R^{44} は異なってもよい。)

【0074】

【化34】

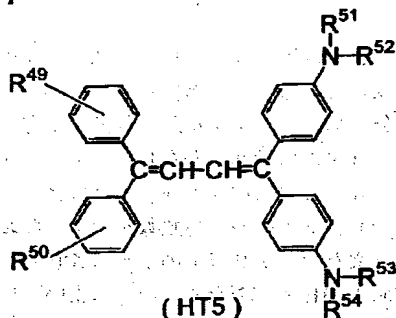


(HT4)

【0075】(式中、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} および R^{48} は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基または置換基を有してもよいアリール基を示す。 ζ 、 η 、 θ および ι は同一または異なって、1～5の整数を示す。なお、 ζ 、 η 、 θ または ι が2以上のとき、各 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} および R^{48} は異なってもよい。)

【0076】

【化35】

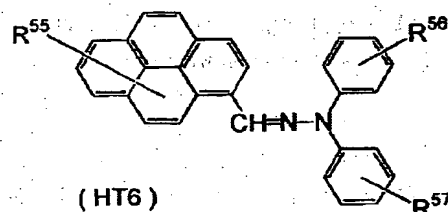


(HT5)

【0077】(式中、 R^{49} および R^{50} は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を示す。 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} および R^{54} は同一または異なって、水素原子、アルキル基またはアリール基を示す。)

【0078】

【化36】

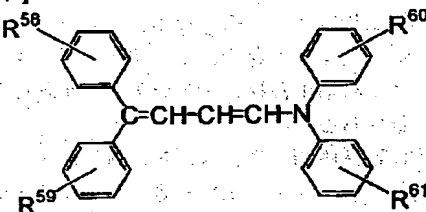


(HT6)

【0079】(式中、 R^{55} 、 R^{56} および R^{57} は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を示す。)

【0080】

【化37】

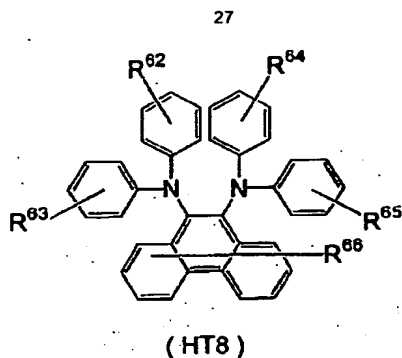


(HT7)

【0081】(式中、 R^{58} 、 R^{59} 、 R^{60} および R^{61} は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を示す。)

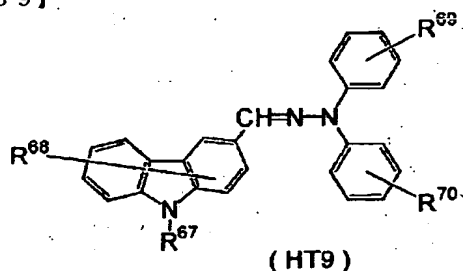
【0082】

【化38】



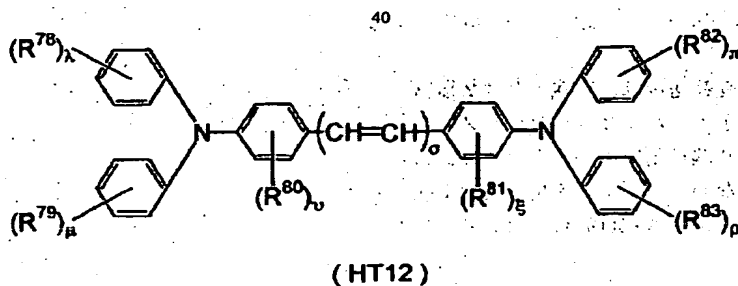
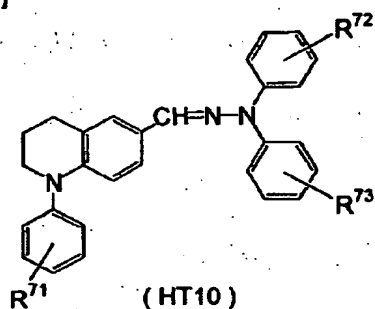
【0083】(式中、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} および R^{66} は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を示す。)

【0084】
【化39】



【0085】(式中、 R^{67} は水素原子またはアルキル基を示し、 R^{68} 、 R^{69} および R^{70} は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を示す。)

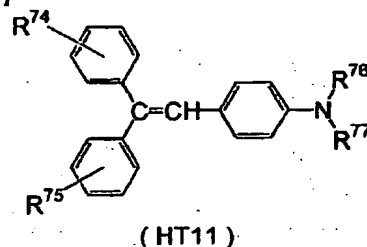
【0086】
【化40】



【0091】(式中、 R^{78} 、 R^{79} 、 R^{80} 、 R^{81} 、 R^{82} および R^{83} は同一または異なって、水素原子、置換基を有

【0087】(式中、 R^{71} 、 R^{72} および R^{73} は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を示す。)

【0088】
【化41】



【0089】(式中、 R^{74} および R^{75} は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアルコキシ基を示す。 R^{76} および R^{77} は同一または異なって、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアリール基を示す。)

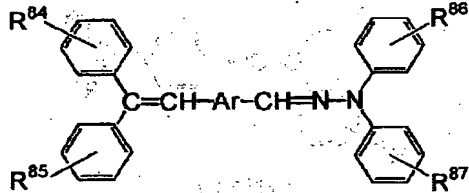
【0090】
【化42】

してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基または置換基を有してもよいアリール基を示し、 σ

29

は1～10の整数を示し、 λ , μ , ν , ξ , π および ρ は同一または異なって1または2である。なお、 λ , μ , ν , ξ , π または ρ が2のとき、各 R^{78} , R^{79} , R^{80} , R^{81} , R^{82} および R^{83} は異なってもよい。) 【0092】

【化43】

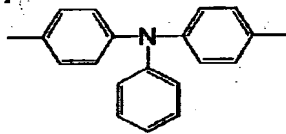


(HT13)

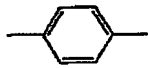
【0093】(式中、 R^{84} , R^{85} , R^{86} および R^{87} は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を示し、Arは

【0094】

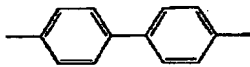
【化44】



(Ar1)



(Ar2)



(Ar3)

【0095】で表される基(Ar1), (Ar2)または(Ar3)を示す。)

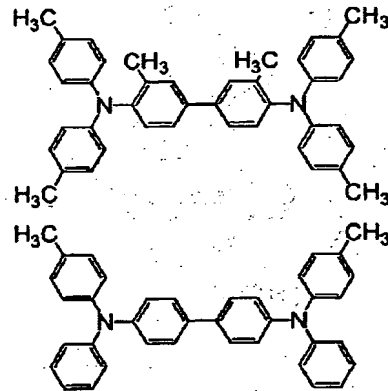
上記例示の正孔輸送剤において、アルキル基、アルコキシ基およびアリール基としては、前述と同様な基があげられる。上記基に置換してもよい置換基としては、例えばハロゲン原子、アミノ基、水酸基、エステル化されていてもよいカルボキシル基、シアノ基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、アリール基を有することのある炭素数2～6のアルケニル基等が挙げられる。また、前記置換基の置換位置については特に

限定されない。 【0096】これらの正孔輸送剤は、1種または2種以上混合して用いられる。また、ポリビニルカルバゾールなどの成膜性を有する正孔輸送剤を用いる場合には、結着樹脂は必ずしも必要でない。本発明に使用可能な正孔輸送剤の具体例としては、例えば式(16-1)～(16-5)：

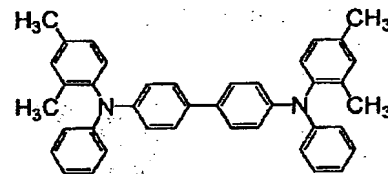
【0097】

【化45】

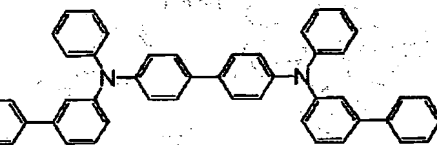
30



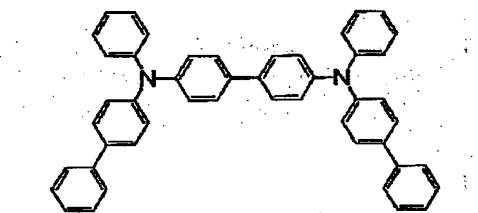
(16-1)



(16-2)



(16-3)



(16-4)

(16-5)

【0098】で表されるベンジジン誘導体、式(17-1)～(17-4)：

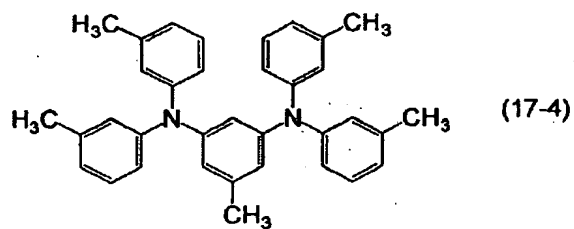
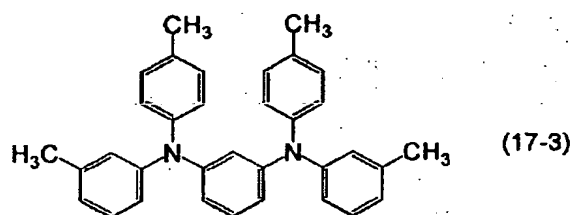
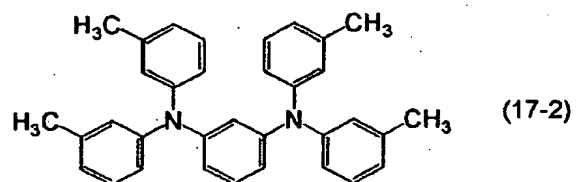
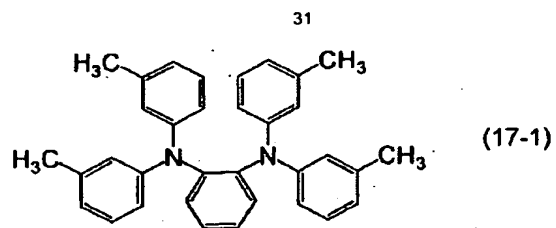
【0099】

【化46】

30

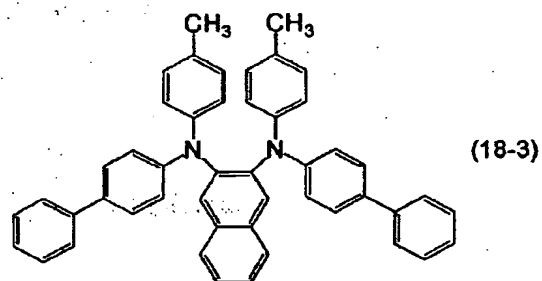
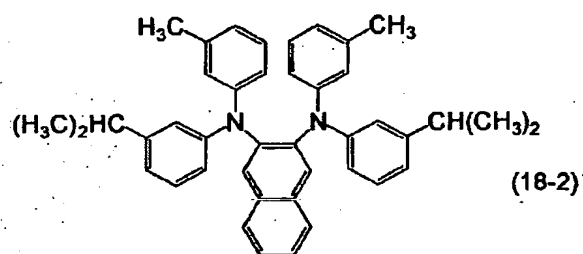
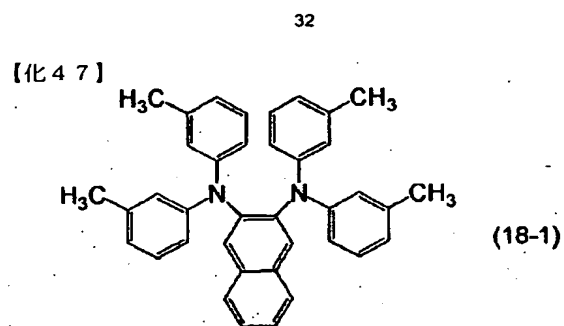
40

50



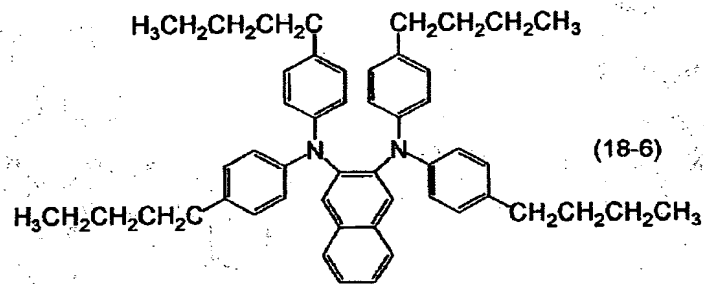
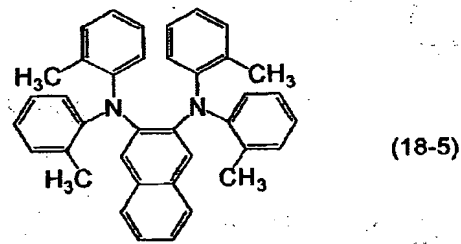
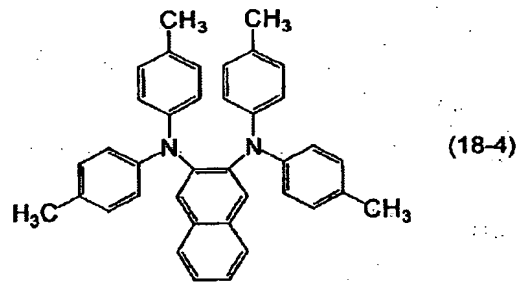
【0100】で表されるフェニレンジアミン誘導体、式
(18-1)～(18-9)：

【0101】



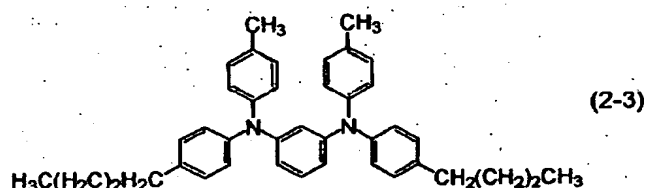
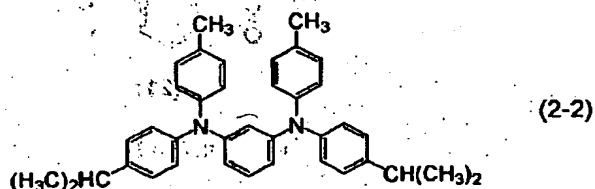
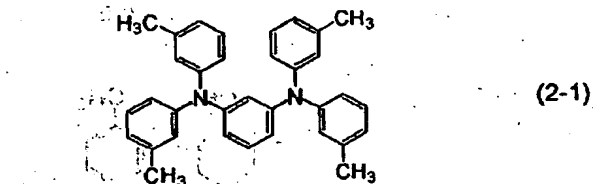
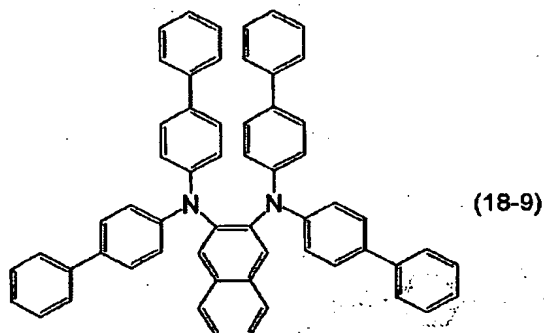
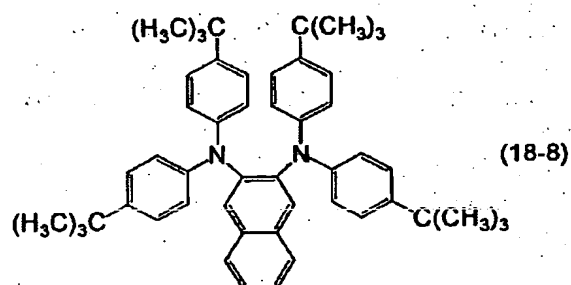
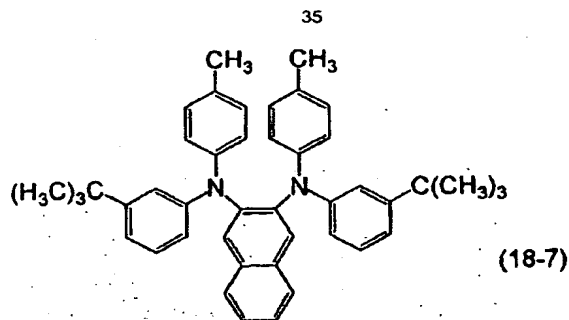
【0102】

【化48】



【 0 1 0 3 】

【 化 4 9 】



【0104】で表されるナフチレンジアミン誘導体がある。本発明において、特に好ましい正孔輸送剤は、前記一般式(2)で表されるフェニレンジアミン誘導体である。前記一般式(2)中、置換基 $R^6 \sim R^{10}$ に相当するアルキル基およびアリール基としては、前記と同様な基が例示される。アルコキシ基としては、例えばメトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、*s*-ブトキシ、*t*-ブトキシ、*n*-ペンチルオキシ、*n*-ヘキシルオキシ等の基があげられる。ハロゲン化アルコキシ基としては、上記例示のアルコキシ基にフッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子が置換したものであり、その置換位置および置換したハロゲン原子の数については特に限定されない。また、一般式(2)中、符号 $b \sim f$ によって規定される置換基 $R^6 \sim R^{10}$ の数は、0～4の範囲で任意に選択され、好ましくは $c \sim f$ が同時に0とならないように選択される。

【0105】前記フェニレンジアミン誘導体(2)の具体例としては、例えば下記式(2-1)～(2-6)で表される化合物があげられる。

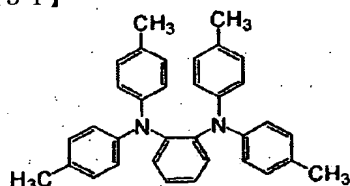
20 【0106】
【化50】

37

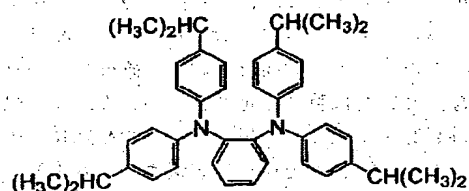
38

【0107】

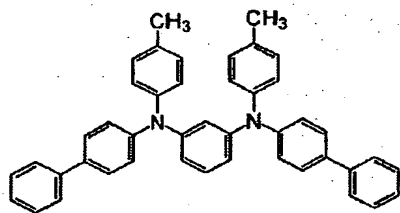
【化51】



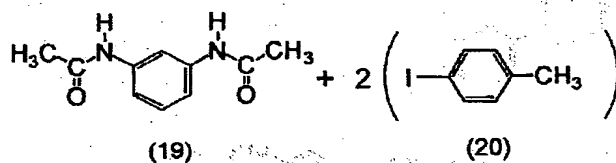
(2-4)



(2-5)



(2-6)



(19)

(20)

(21)

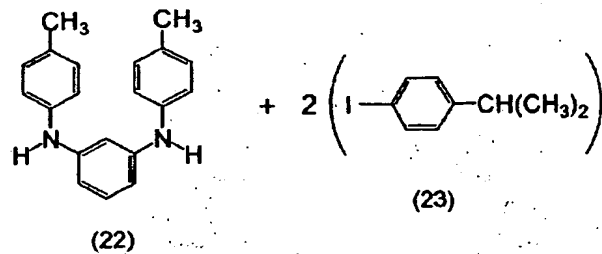
【0110】 反応行程式(VII)

【0111】

【化53】

39

40

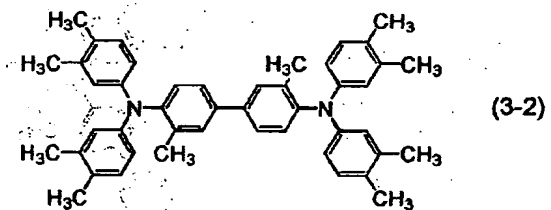
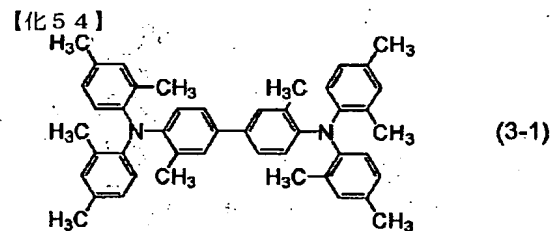


【0112】前記例示のフェニレンジアミン誘導体(2)は、その立体構造から分子の自由体積が大きく、歪みに対して弾力性を有すると考えられており、このフェニレンジアミン誘導体(2)を電子写真感光体における正孔輸送剤として用いた場合、優れた耐摩耗性を有する感光層を得ることができる。本発明において好ましい他の正孔輸送剤としては、前記一般式(3)～(5)で表されるベンジジン誘導体が挙げられる。これらは単独で用いるほか、2種以上を混合して用いてもよい。

【0113】前記一般式(3)～(5)中、 $R^{11} \sim R^{20}$ および $R^{23} \sim R^{28}$ に相当するアルキル基としては、前記と同様な基が例示される。また、 R^{21} 、 R^{22} に相当するアルキル基は、前記例示のうちの炭素数が3～5のものである。 R^{21} 、 R^{22} および R^{27} 、 R^{28} に相当するアリール基としては、例えばフェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリル等の基があげられる。また、一般式(3)～(5)中、符号g～mによって規定される置換基の数は、0～2の範囲で任意に選択される。

【0114】前記ベンジジン誘導体(3)の具体例としては、例えば下記式(3-1)および(3-2)で表される化合物があげられる。

【0115】



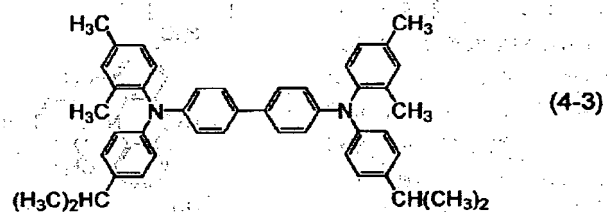
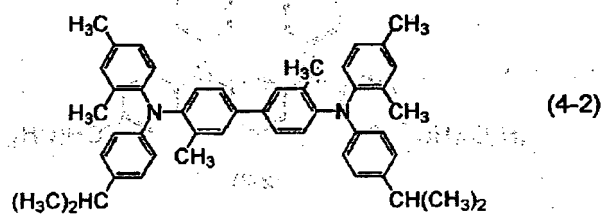
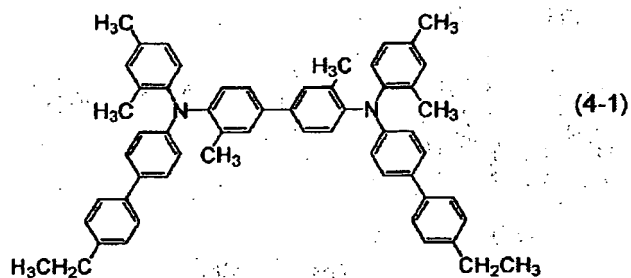
【0116】前記ベンジジン誘導体(4)の具体例としては、例えば下記式(4-1)～(4-5)で表される化合物があげられる。

【0117】

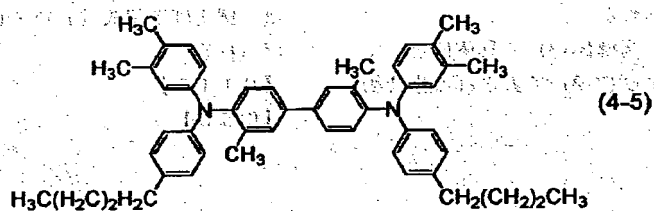
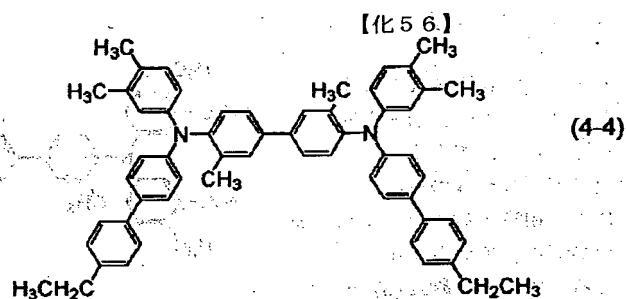
【化55】

41

42



【0118】



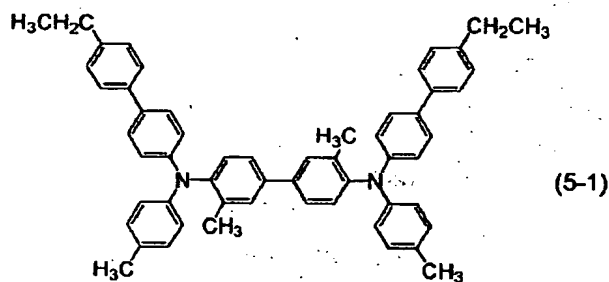
【0119】前記ベンジジン誘導体(5)の具体例としては、例えば下記式(5-1)～(5-3)で表される化合物があげられる。

【0120】

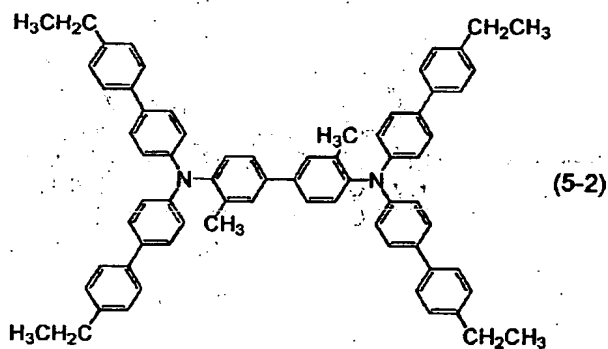
【化57】

43

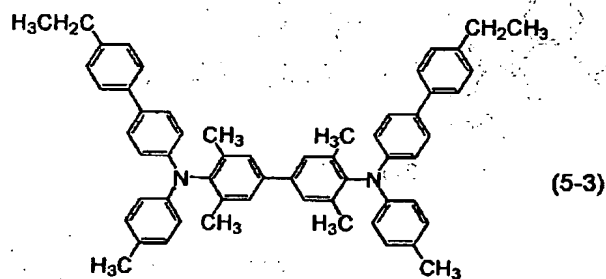
44



(5-1)



(5-2)



(5-3)

【0121】ベンジジン誘導体(3)、(4)および(5)は種々の方法で合成することができる。例えば、上記式(4-1)で表されるベンジジン誘導体を得るには、まず下記の反応行程式(VIII)に示すように、N, N'-ジアセチル-3, 3'-ジメチルベンジジン(24)と2, 4-ジメチルヨードベンゼン(25)とを1:2(モル比)の割合で、銅粉、酸化銅あるいはハロゲン化銅などとともに混合し、塩基性物質の存在下で反応させて化合物(26)を合成する。次いで化合物(26)を脱アセチル化反応させて化

30 合物(27)を得、さらに下記の反応式(IX)に示すように、式(27)の化合物と4-エチル-4'-ヨードビフェニル(28)とを1:2(モル比)の割合で用い、上記と同様の方法によって反応させることによって式(4-1)で表されるベンジジン誘導体が得られる。

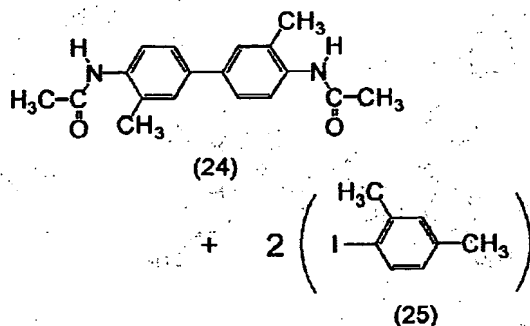
反応行程式(VIII)

【0122】

【化58】

40

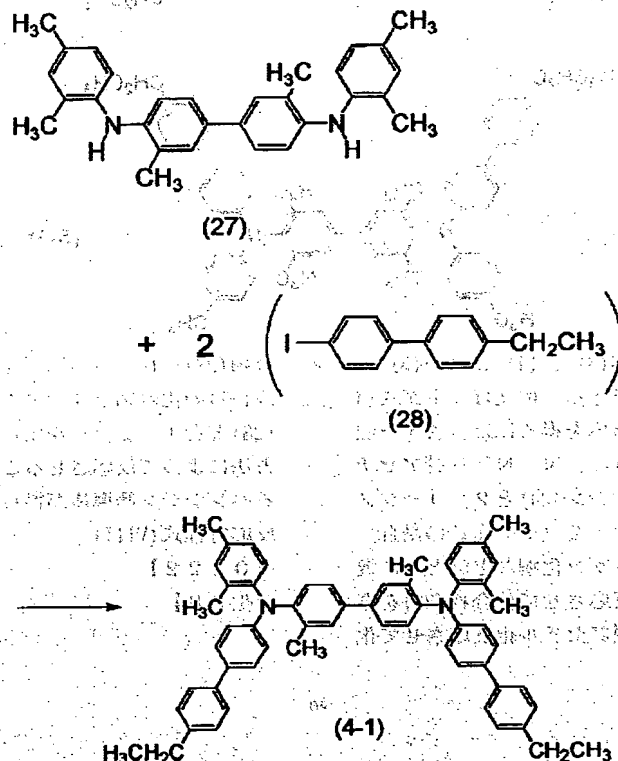
50



【0123】反応行程式(IX)

【化59】

【0124】



【0125】前記ベンジジン誘導体 (3)～(5) は高い融点を有する。従って、このベンジジン誘導体 (3)～(5) の少なくとも1つを正孔輸送剤として用いることにより、ガラス転移温度が十分に高い電子写真感光体を得ることができる。また本発明における正孔輸送剤は、イオン化ポテンシャル (I_p) が4.8～5.8 eVであるのが好ましく、特に電界強度 3×10^5 V/cm で 10^{-6} cm²/V・秒以上の移動度を有するものがより好ま

しい。

【0126】本発明の電子写真感光体は、イオン化ポテンシャルが上記範囲内にあるものを正孔輸送剤として用いることによって、より一層残留電位を低下させ、感度を向上させることができる。その理由は必ずしも明らかではないが、以下のようなものと考えられる。すなわち、電荷発生剤から正孔輸送剤への電荷注入の容易さは正孔輸送剤のイオン化ポテンシャルと密接に関係してお

り、正孔輸送剤のイオン化ポテンシャルが上記範囲よりも大きい場合には、電荷発生剤から正孔輸送剤への電荷の注入の程度が低くなるか、あるいは正孔輸送剤間での正孔の授受の程度が低くなるため、感度の低下が生じるものと認められる。

【0127】一方、正孔輸送剤と電子輸送剤とが共存する系では、両者の間の相互作用、より具体的には電荷移動錯体の形成に注意する必要がある。両者の間にこのような錯体が形成されると、正孔と電子との間に再結合が生じ、全体として電荷の移動度が低下する。正孔輸送剤のイオン化ポテンシャルが上記範囲よりも小さい場合には、電子輸送剤との間に錯体を形成する傾向が大きくなり、電子-正孔の再結合が生じるために、見掛けの量子収率が低下し、感度の低下に結びつくものと思われる。この様な系においては、嵩高い置換基が導入された化合物を電子輸送剤として使用し、かかる置換基の立体障害によって正孔輸送剤との間での錯体の形成を抑制するのが好ましい。このことから、ジフェノキノン類などよりも嵩が高い本発明の化合物(1)を使用することが好ましいといえる。

【0128】正孔輸送剤〔一般式(2)の化合物〕と電子輸送剤〔一般式(1)の化合物〕とを組み合わせた場合には、前記錯体が形成するおそれは極めて少ないものの、前記一般式(1)および/または一般式(2)の化合物にできるだけ嵩高い置換基を導入することにより、錯体が形成するおそれを十分に除去することができる。有機感光層における結着樹脂が少なくとも電荷発生剤と、ニトロ化トリプトアントリンイミン誘導体(1)からなる電子輸送剤と、フェニレンジアミン誘導体(2)からなる正孔輸送剤とを含有する本発明の単層型電子写真感光体は、優れた感度を有し、かつ感光層の表面の耐磨耗性にも優れる。

【0129】上記電子写真感光体の有機感光層に、 $-0.8 \sim -1.4$ Vの酸化還元電位を有する電子受容性化合物を含有させたときは、電荷発生剤からの電子の引抜きが効率よく行われるようになり、感光体の感度がより一層向上する。前記単層型および積層型の電子写真感光体において、 $-0.8 \sim -1.4$ Vの酸化還元電位を

電極：作用電極（グラッシカーボン電極）、

対極（白金電極）、

参照電極（硝酸銀電極、0.1規定AgNO₃-CH₃CN溶液）

測定溶液：溶剤（CH₂Cl₂、1リットル）、

測定物質（電子受容性化合物、0.001モル）、

電解質（過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウム、0.1モル）

（以上の材料を調合して調製する。）

酸化還元電位の算出：図1に示すように、索引電圧

(V)と電流(μA)との関係を求めて同図に示すE₁とE₂とを測定し、以下の計算式により酸化還元電位を求める。

【0134】

有する電子受容性化合物を含有させることにより、感光体の感度が向上する。その理由としては、以下のことが考えられる。

【0130】露光工程において光を吸収した電荷発生剤は、イオン対〔正孔(+)と電子(-)〕を生成する。この生成したイオン対がフリーキャリアとなり有効に表面電荷を打ち消すためには、イオン対が再結合して消失してしまう割合が小さいほうがよい。このとき、酸化還元電位が $-0.8 \sim -1.4$ Vである電子受容性化合物が存在すると、かかる電子受容性化合物におけるLUMO（電子を有しない分子軌道の中で最もエネルギー準位が低い軌道をいい、励起された電子は通常この軌道に移動する。）のエネルギー準位が電荷発生剤よりも低いため、イオン対の生成の際に電子が電子受容性化合物に移動し、イオン対がキャリアへ分離し易くなる。すなわち、電子受容性化合物が電荷発生に作用し、その発生効率を向上させるのである。

【0131】なお、感光体が高感度であるためには、フリーキャリアの移動時に不純物によるキャリアトラップが発生しないことも必要である。通常、フリーキャリアの移動過程には少量の不純物などによるトラップが存在し、フリーキャリアは、トラップ-脱トラップを繰り返しながら移動する。従って、フリーキャリアが脱トラップ不可能なレベルに落ち込むと、キャリアトラップとなってしまう、その移動は中止される。

【0132】酸化還元電位が -0.8 Vよりも大きい、つまり電子親和力が大きい電子受容性化合物を使用した場合は、分離したフリーキャリアを脱トラップ不可能なレベルに落とし込み、キャリアトラップを生じる。これとは逆に、酸化還元電位が -1.4 Vより小さい電子受容性化合物の場合は、LUMOのエネルギー準位が電荷発生剤よりも高くなり、イオン対の生成の際、電子が電子受容性化合物に移動せず、電荷発生効率の向上に繋がらないものと考えられる。

【0133】前述の酸化還元電位は、以下の材料を用いた3電極式のサイクリックボルタメトリーにより測定される。

酸化還元電位 = $(E_1 + E_2) / 2$ (V)

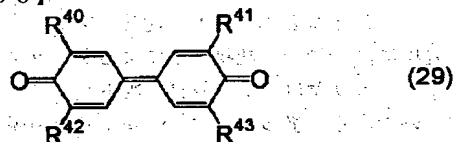
本発明において使用可能な電子受容性化合物としては、電子受容性を有し、 $-0.8 \sim -1.4$ Vの酸化還元電位を有する化合物であればとくに制限はなく、例えばベンゾキノノン系、ナフトキノノン系、ニトロアントラキノ

やジニトロアントラキノン等のアントラキノン系、ジフェノキノン系、チオピラン系、3, 4, 5, 7-テトラニトロ-9-フルオレノン等のフルオレノン系、2, 4, 8-トリニトロチオキサンテン等のキサンテン系などのほか、ジニトロアントラセン、ジニトロアクリジン、マロンニトリル等があげられる。このうち、とくにジフェノキノン系は、分子鎖末端に電子受容性に優れたキノン系酸素原子が結合しており、かつ長い分子鎖全体にわたって共役二重結合があるために分子内での電子の移動も容易であり、しかも電子の授受が容易に行われるという利点があるためにとくに好ましい。また、前記した各電子受容性化合物は電荷の発生にも寄与している。

【0135】前記ベンゾキノン系化合物としては、例えばp-ベンゾキノン、2, 6-ジメチル-p-ベンゾキノン、2, 6-ジt-ブチル-p-ベンゾキノン(Bu-BQ)などがあげられる。また、ジフェノキノン系化合物は、一般式(29)：

【0136】

【化60】



【0137】(式中、R⁴⁰、R⁴¹、R⁴²、R⁴³は同一または異なって、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラールキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基または置換基を有してもよいアミノ基を示す。但し、R⁴⁰、R⁴¹、R⁴²、R⁴³のうち2つは同一の基とする。)で表され、具体的には、例えば3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジフェノキノン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジフェノキノン、3, 3', 5, 5'-テトラt-ブチル-4, 4'-ジフェノキノン(Bu-DPQ)、3, 5-ジメチル-3', 5'-ジt-ブチル-4, 4'-ジフェノキノン(Me Bu-DPQ)、3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジt-ブチル-4, 4'-ジフェノキノン、3, 5'-ジメチル-3', 5'-ジt-ブチル-4, 4'-ジフェノキノンなどがあげられる。これらのジフェノキノン系化合物は、単独または二種以上を混合して使用することができる。

【0138】本発明の電子写真感光体における電荷発生剤としては、例えばフタロシアニン系顔料、ナフタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、ジスアゾ系顔料、アジサンスロン系顔料、イシゴ系顔料、トリフェニルメタン系顔料、スレン系顔料、トルイジン系顔料、ピラゾリン系顔料、キナクリドン系顔料、ジチオゲトピロロピロール系顔料、セレン、セレン-テルル、アモルファスシリコ

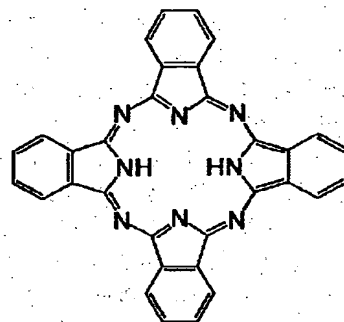
ン、ピリリウム塩、ペリレン顔料などが挙げられる。

【0139】電荷発生剤の具体例としては、下記の一般式(CG1)～(CG12)で表される化合物があげられる。

(CG1) 無金属フタロシアニン (PcH₂)

【0140】

【化61】

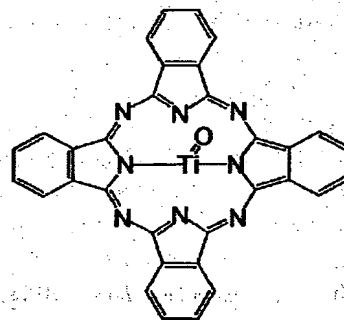


(CG1)

【0141】(CG2) チタニルフタロシアニン (PcTiO)

【0142】

【化62】

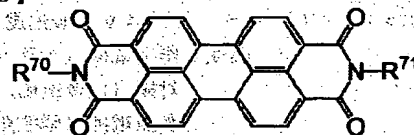


(CG2)

【0143】(CG3) ペリレン顔料

【0144】

【化63】



(CG3)

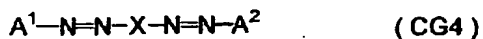
【0145】(式中、R⁷⁰およびR⁷¹は同一または異なって、炭素数が18以下の置換または未置換のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルカノイル基またはアラールキル基を示す。)

(CG4) ビスアゾ顔料

【0146】

【化64】

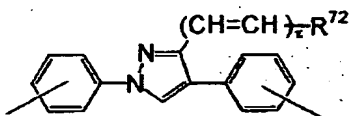
51



【0147】〔式中、 A^1 および A^2 は同一または異なってカップラー残基を示し、 X は

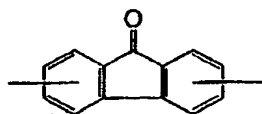
【0148】

【化65】



【0149】

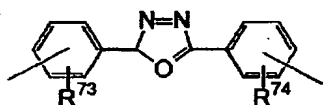
【化66】



【0150】〔式中、 R^{72} は水素原子、アルキル基、アリール基または複素環式基を示し、アルキル基、アリール基または複素環式基は置換基を有していてもよい。 τ は0または1を示す。〕

【0151】

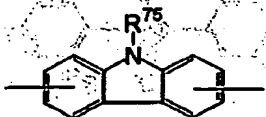
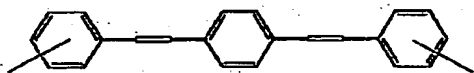
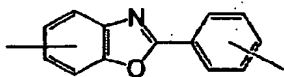
【化67】



【0152】〔式中、 R^{73} および R^{74} は同一または異なって、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリール基またはアラルキル基を示す。〕

【0153】

【化68】

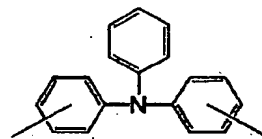


52

【0154】〔式中、 R^{75} は水素原子、エチル基、クロロエチル基またはヒドロキシエチル基を示す。〕

【0155】

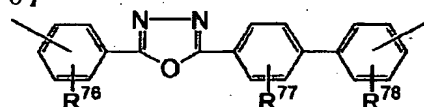
【化69】



【0156】または

【0157】

【化70】

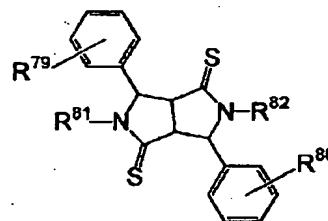


【0158】〔式中、 R^{76} 、 R^{77} および R^{78} は同一または異なって、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリール基またはアラルキル基を示す。〕である。〕

(CG5) ジチオクトピロピロール顔料

【0159】

【化71】



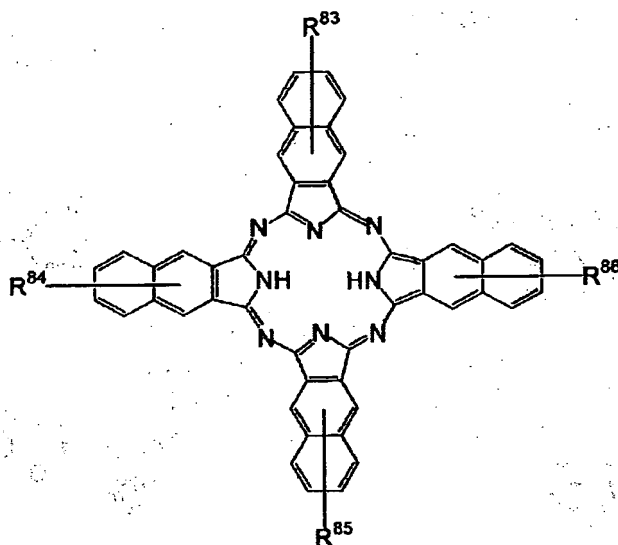
(CG5)

【0160】〔式中、 R^{79} および R^{80} は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示し、 R^{81} および R^{82} は同一または異なって、水素原子、アルキル基またはアリール基を示す。〕

(CG6) 無金属ナフトロシアニン顔料

【0161】

【化72】



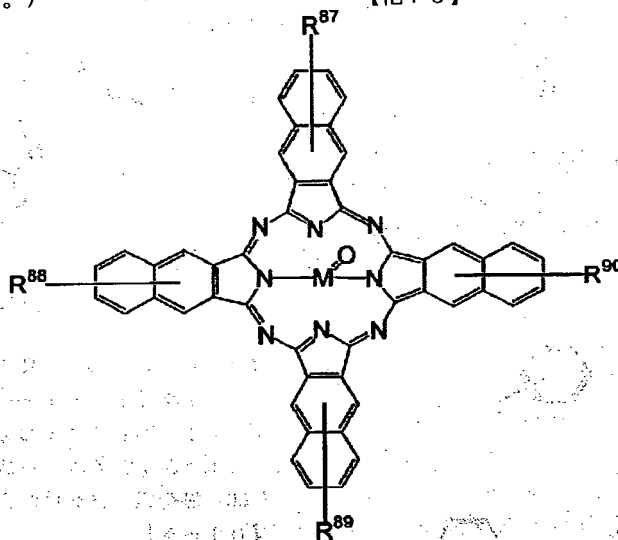
(CG6)

【0162】(式中、 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{85} および R^{86} は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示す。)

(CG7) 金属ナフトロシアニン顔料

【0163】

【化73】



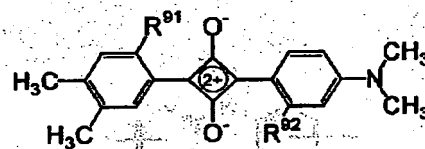
(CG7)

【0164】(式中、 R^{87} 、 R^{88} 、 R^{89} および R^{90} は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示し、 M は Ti または V を示す。)

(CG8) スクアライン顔料

【0165】

【化74】



(CG8)

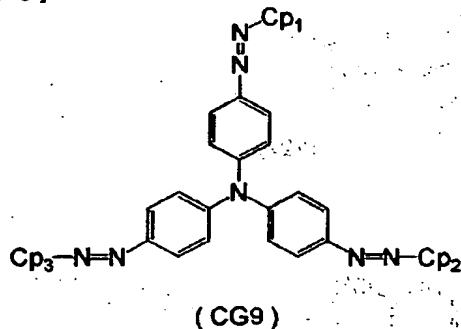
【0166】(式中、 R^{91} および R^{92} は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロ

ゲン原子を示す。)

(CG9) トリスアゾ顔料

【0167】

【化75】

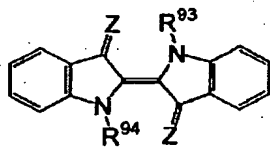


【0168】(式中、Cp1、Cp2 および Cp3 は同一または異なって、カップラー残基を示す。)

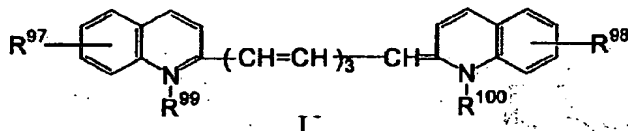
(CG10) インジゴ顔料

【0169】

【化76】



(CG10)



(CG12)

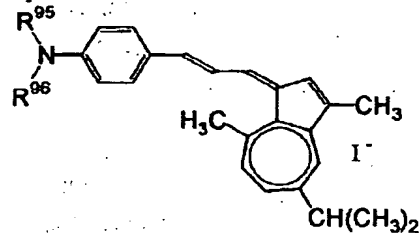
【0174】(式中、R⁹⁷ および R⁹⁸ は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を示し、R⁹⁹ および R¹⁰⁰ は同一または異なって、水素原子、アルキル基またはアリール基を示す。) 上記例示の電荷発生剤において、アルキル基としては、前述と同様な基があげられる。炭素数1~5のアルキル基は、前述の炭素数1~6のアルキル基からヘキシルを除いたものである。炭素数18以下の置換または未置換のアルキル基は、前述した炭素数1~6のアルキル基に加えて、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、トリデシル、ペンタデシル、オクタデシルなどを含む基である。シクロアルキル基としては、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル等の炭素数3~8の基があげられる。アルコキシ基、アリール基およびアルキル基としては前述と同様な基があげられる。アルカノ

【0170】(式中、R⁹³ および R⁹⁴ は同一または異なって、水素原子、アルキル基またはアリール基を示し、Zは酸素原子または硫黄原子を示す。)

(CG11) アズレニウム顔料

【0171】

【化77】



(CG11)

【0172】(式中、R⁹⁵ および R⁹⁶ は同一または異なって、水素原子、アルキル基またはアリール基を示す。)

(CG12) シアニン顔料

【0173】

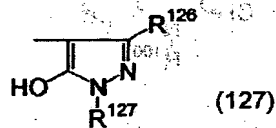
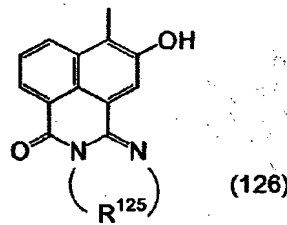
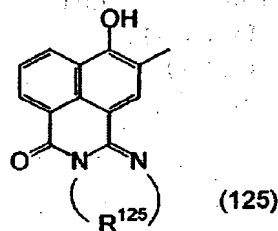
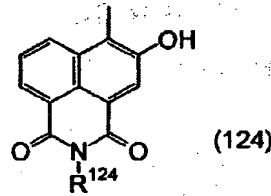
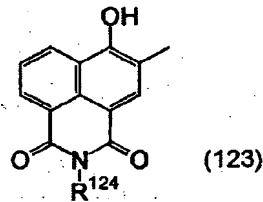
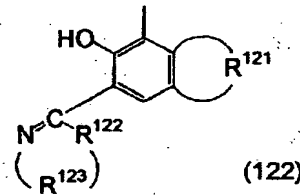
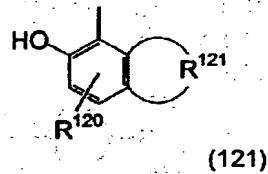
【化78】

イル基としては、例えばホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基等があげられる。

【0175】複素環式基としては、例えばチエニル、ピロリル、ピロリジニル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、イミダゾリル、2H-イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、ピラニル基、ピリジル、ピペリジル、ピペリジノ、3-モルホリニル、モルホリノ、チアゾリルなどがあげられる。また、芳香族環と縮合した複素環式基であってもよい。

【0176】上記基に置換してもよい置換基としては、例えばハロゲン原子、アミノ基、水酸基、エステル化されてもよいカルボキシ基、シアノ基、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、アリール基を有することのある炭素数2~6のアルケニル基等が挙

げられる。A¹、A² および Cp₁、Cp₂、Cp₃ で表されるカップラー残基としては、例えば下記一般式(121)～(127)に示す基が挙げられる。



【0178】各式中、R¹²⁰ は、カルバモイル基、スルファモイル基、アロファノイル基、オキサモイル基、アシトラニロイル基、カルバゾイル基、グリシル基、ヒダシドイル基、フタルアモイル基またはスクシニアモイル基を示す。これらの基は、ハロゲン原子、置換基を有してもよいフェニル基、置換基を有してもよいナフチル基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、カルボニル基、カルボキシル基等の置換基を有していてもよい。

【0179】R¹²¹ は、ベンゼン環と縮合して芳香族環、多環式炭化水素または複素環を形成するのに必要な原子団を示し、これらの環は前記と同様な置換基を有してもよい。R¹²² は、酸素原子、硫黄原子またはイミノ基を示す。R¹²³ は、2価の鎖式炭化水素基または芳香族炭化水素基を示し、これらの基は前記と同様な置換基を有してもよい。

【0180】R¹²⁴ は、アルキル基、アラルキル基、アリール基または複素環基を表し、これらの基は前記と同

様な置換基を有してもよい。R¹²⁵ は、2価の鎖式炭化水素基、芳香族炭化水素基または上記一般式(125)、(126)中の、下記式：

【0181】

【化80】



【0182】で表される部分とともに複素環を形成するのに必要な原子団を表し、これらの環は前記と同様な置換基を有してもよい。R¹²⁶ は、水素原子、アルキル基、アミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アロファノイル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリール基またはシアノ基を示し、水素原子以外の基は前記と同様な置換基を有していてもよい。

【0183】R¹²⁷ は、アルキル基またはアリール基を示し、これらの基は前記と同様な置換基を有してもよい。アルケニル基としては、例えばビニル基、アリル

基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-メチルアリル基、2-ペンテニル基、2-ヘキセニル基等の炭素数が2~6のアルケニル基があげられる。

【0184】前記R¹²¹において、ベンゼン環と縮合して芳香族環を形成するのに必要な原子団としては、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等のアルキレン基が挙げられる。上記R¹²¹とベンゼン環との縮合により形成される芳香族環としては、例えばナフタリン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環等が挙げられる。

【0185】上記R¹²¹において、ベンゼン環と縮合して多環式炭化水素を形成するのに必要な原子団としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の炭素数1~4のアルキレン基があげられる。前記R¹²¹において、ベンゼン環と縮合して形成される多環式炭化水素としては、例えばカルバゾール環、ベンゾカルバゾール環、ジベンゾフラン環等が挙げられる。

【0186】また、R¹²¹において、ベンゼン環と縮合して複素環を形成するのに必要な原子団としては、例えばベンゾフリル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、1H-インドリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、1H-インダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、クロメニル基、クロマニル基、イソクロマニル基、キノリル基、イソキノリル基、シンノリニル基、フタラジニル基、キナゾニル基、キノキサリニル基、ジベンゾフリル基、カルバゾリル基、キサンテニル基、アクリジニル基、フェナントリジニル基、フェナジニル基、フェノキサジニル基、チアントレニル基等があげられる。

【0187】上記R¹²¹とベンゼン環との縮合により形成される芳香族性複素環基としては、例えばチエニル基、フリル基、ピロリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ピリジル基、チアゾリル基があげられる。また、さらに他の芳香族環と縮合した複素環基（例えばベンゾフラニル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノリル基など）であつてもよい。

【0188】前記R¹²³、R¹²⁵において、2価の鎖式炭化水素としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられ、2価の芳香族炭化水素としては、フェニレン基、ナフチレン基、フェナントリレン基等があげられる。前記R¹²⁴において、複素環基としては、ピリジル基、ピラジニル基、チエニル基、ピラニル基、インドリル基等が挙げられる。

【0189】前記R¹²⁵において、前記式(30)で表される部分とともに複素環を形成するのに必要な原子団とし

ては、例えばフェニレン基、ナフチレン基、フェナントリレン基、エチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基等があげられる。上記R¹²⁵と、前記式(30)で表される部分とにより形成される芳香族性複素環基としては、例えばベンゾイミダゾール基、ベンゾ〔f〕ベンゾイミダゾール基、ジベンゾ〔e, g〕ベンゾイミダゾール基、ベンゾピリミジン基等があげられる。これらの基は前記と同様な置換基を有してもよい。

【0190】前記R¹²⁶において、アルコキシカルボニル基としては、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等の基があげられる。本発明においては、上記例示の電荷発生剤のほかに、例えばセレン、セレンーテルル、アモルファスシリコン、ビリリウム塩、アンサンスロン系顔料、トリフェニルメタン系顔料、スレン系顔料、トルイジン系顔料、ピラゾリン系顔料、キナクリドン系顔料などの従来公知の電荷発生剤を用いることができる。

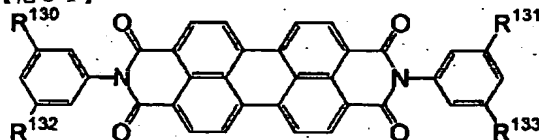
【0191】上記電荷発生剤は単独で、あるいは所望の領域に吸収波長を有するように二種以上を混合して用いられる。その際、イオン化ポテンシャルが4.8~5.8eVの化合物を正孔輸送剤として使用することに関連して、電荷発生剤としても、正孔輸送剤とバランスしたイオン化ポテンシャルを有するもの、具体的にはイオン化ポテンシャルが4.8~5.8eV、特に5.0~5.8eVの範囲にあるものを用いるのが残留電位の低減、感度の向上の上で望ましい。

【0192】また、上記例示の電荷発生剤のうちX型無金属フタロシアニン、オキソチタニルフタロシアニン、ベリレン顔料などは、一般式(1)、(6)または(7)で表される本発明の化合物（電子輸送剤）とのマッチングに優れている。このために、この両者を併用した電子写真感光体は感度が良好である。X型無金属フタロシアニン、オキソチタニルフタロシアニン等のフタロシアニン系顔料は700nm以上の波長を有する光源を使用したデジタル光学系の画像形成装置にとりわけ好適である。また、前記ベリレン顔料は、可視領域の波長を有する光源を使用したアナログ光学系の画像形成装置に好適である。

【0193】上記ベリレン系顔料としては、前述の一般式(CG3)のベリレン顔料のなかでも、とりわけ一般式(31)で表されるベリレン顔料があげられる。

【0194】

【化81】



(31)

【0195】(式中、 R^{130} 、 R^{131} 、 R^{132} および R^{133} は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基を示す。) で表される化合物が好適に使用される。上記一般式(31)において、置換基 $R^{130} \sim R^{133}$ に相当するアルキル基、アルコキシ基およびアリール基としては、前記と同様な基があげられる。

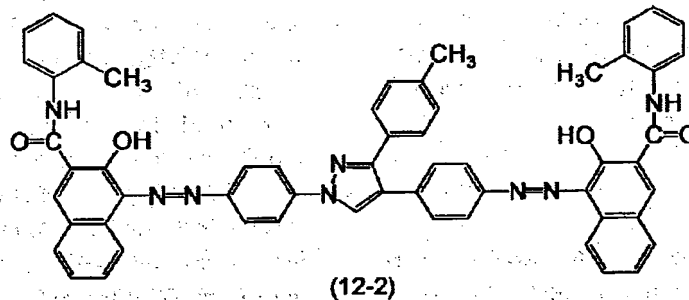
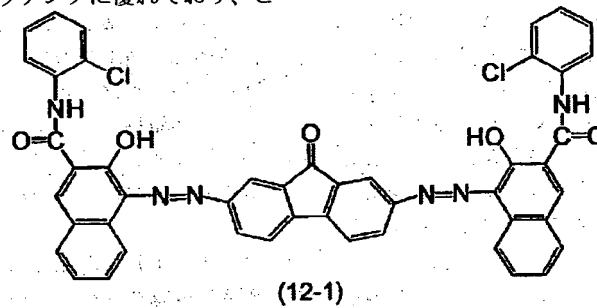
【0196】このペリレン系顔料は、可視領域に感度を有する感光体の電荷発生材料として好適である。すなわち、上記ペリレン系顔料(31)は、一般式(1) で表される化合物(電子輸送剤)とのマッチングに優れており、こ

の両者を併用した電子写真感光体は、可視領域において高感度であり、従って可視領域の波長を有する光源を使用したアナログ光学系の画像形成装置に好適に使用することができる。

【0197】本発明に使用可能な電荷発生剤の具体例としては、例えば前記式(CG1)、(CG2) および式(31)で表される化合物のほかに、下記式(12-1)~(12-7)であらわされる化合物があげられる。

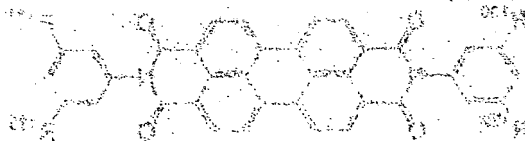
【0198】

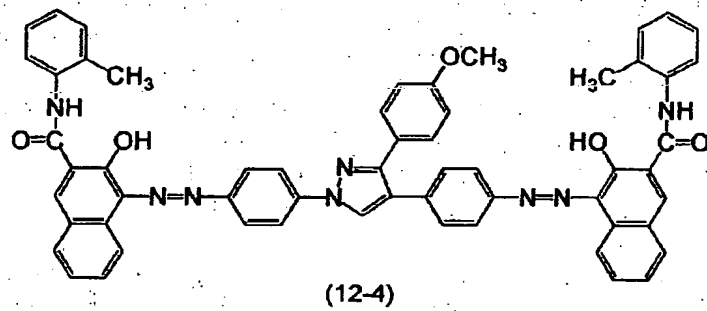
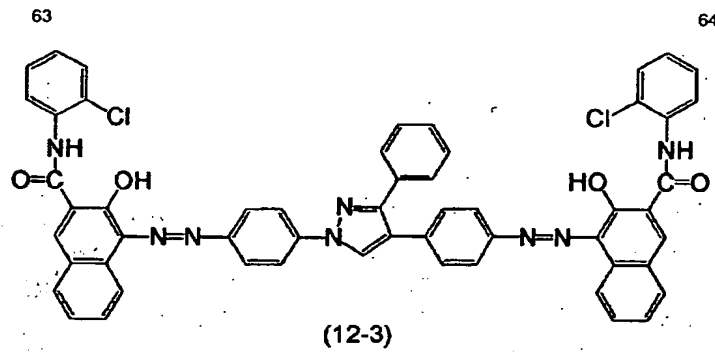
【化82】



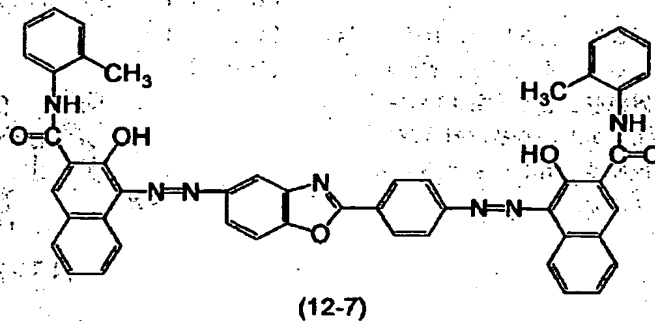
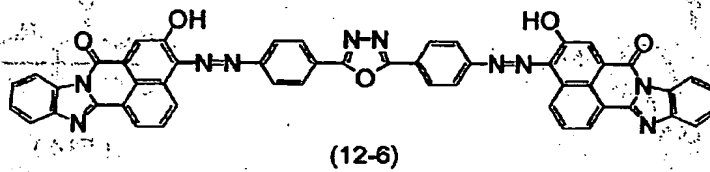
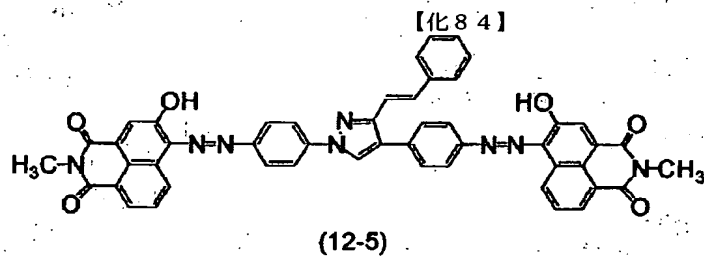
【0199】

【化83】





【0200】



【0201】上記各成分を分散させるための結着樹脂と 50 しては、従来より有機感光層に使用されている種々の樹

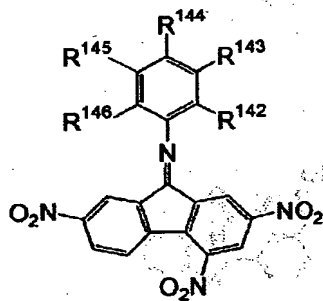
65

脂を使用することができ、例えばスチレン系重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、アクリル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩素化ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、アイオノマー、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリエステル、アルキド樹脂、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ジアルキルフタレート樹脂、ケトン樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂などの熱可塑性樹脂や、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、その他架橋性の熱硬化性樹脂、さらにエポキシアクリレート、ウレタン-アクリレート等の光硬化性樹脂などが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。上記例示の樹脂のうち、スチレン系重合体、アクリル系重合体、スチレン-アクリル系共重合体、ポリエステル、アルキド樹脂、ポリカーボネート、ポリアリレート等が好適に用いられる。

【0202】なお、前記一般式(1)、(6)、(7)で表される化合物と共に、高い電子輸送能を有する種々の電子輸送剤を感光層に含有させてもよい。このような電子輸送剤としては、例えば前記したジフェノキノン系化合物、ベンゾキノ系化合物のほかに、下記的一般式(ET1)~(ET12)で表される化合物があげられる。

【0203】

【化85】



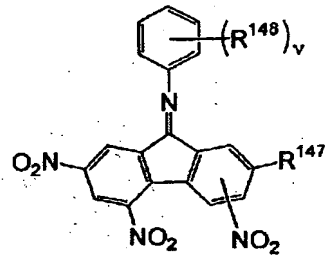
(ET1)

【0204】(式中、 R^{142} 、 R^{143} 、 R^{144} 、 R^{145} および R^{146} は同一または異なって、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいフェノキシ基またはハロゲン原子を示す。)

【0205】

【化86】

66

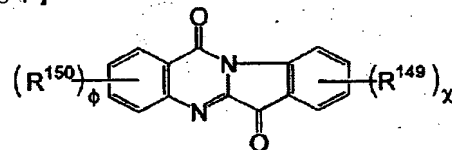


(ET2)

【0206】(式中、 R^{147} はアルキル基、 R^{148} は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、ハロゲン原子またはハロゲン化アルキル基を示す。 v は0~5の整数を示す。なお、 v が2以上のとき、各 R^{148} は互いに異なってもよい。)

【0207】

【化87】

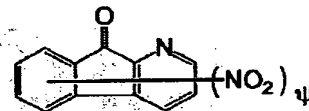


(ET3)

【0208】(式中、 R^{149} および R^{150} は同一または異なって、アルキル基を示す。 x は1~4の整数を示し、 ϕ は0~4の整数を示す。なお、 x および ϕ が2以上のとき、各 R^{149} および R^{150} は異なってもよい。)

【0209】

【化88】

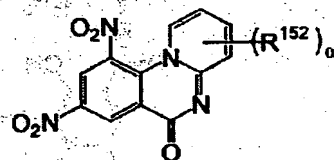


(ET4)

【0210】(式中、 ϕ は1~2の整数である。)

【0211】

【化89】



(ET5)

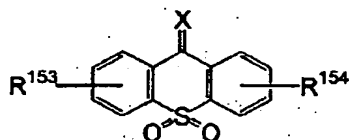
【0212】(式中、 R^{152} はアルキル基を示し、 ω は1~4の整数である。なお、 ω が2以上のとき、各 R^{152}

67

152 は異なっているてもよい。)

【0213】

【化90】

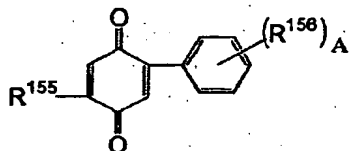


(ET6)

【0214】(式中、 R^{153} および R^{154} は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキルオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、水酸基、ニトロ基またはシアノ基を示す。Xは基： O 、 $N-CN$ または $C(CN)_2$ を示す。)

【0215】

【化91】

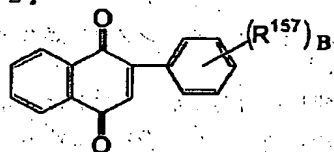


(ET7)

【0216】(式中、 R^{155} は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基または置換基を有することのあるフェニル基を示し、 R^{156} は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有することのあるアルキル基、置換基を有することのあるフェニル基、アルコキシカルボニル基、N-アルキルカルバモイル基、シアノ基またはニトロ基を示す。Aは1~3の整数である。なお、Aが2以上のとき、各 R^{156} は互いに異なっているてもよい。)

【0217】

【化92】



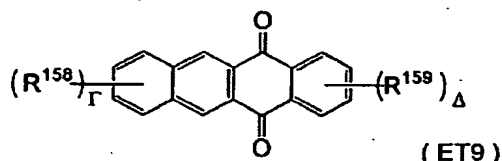
(ET8)

【0218】(式中、 R^{157} は水素原子、置換基を有することのあるアルキル基、置換基を有することのあるフェニル基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、N-アルキルカルバモイル基、シアノ基またはニトロ基を示す。Bは1~3の整数である。なお、Bが2以上のとき、各 R^{157} は互いに異なっているてもよい。)

【0219】

【化93】

68

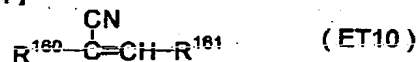


(ET9)

【0220】(式中、 R^{158} および R^{159} は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有することのあるアルキル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基を示す。ΓおよびΔは1~3の整数である。なお、ΓまたはΔが2以上のとき、各 R^{158} および R^{159} は互いに異なっているてもよい。)

【0221】

【化94】

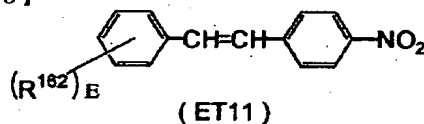


(ET10)

【0222】(式中、 R^{160} および R^{161} は同一または異なって、フェニル基、多環芳香族基または複素環式基を示し、これらの基は置換基を有していてもよい。)

【0223】

【化95】

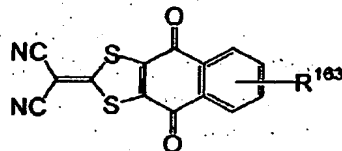


(ET11)

【0224】(式中、 R^{162} はアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アルキル基またはフェニル基を示し、Eは1~2の整数である。なお、Eが2のとき、各 R^{162} は互いに異なっているてもよい。)

【0225】

【化96】



(ET12)

【0226】(式中、 R^{163} は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアラルキル基を示す。)などがあげられ、さらにマロノニトリル、チオピラン系化合物、テトラシアノエチレン、2,4,8-トリニトロチオキサンテン、ジニトロベンゼン、ジニトロアントラセン、ジニトロアクリジン、ニトロアントラキノン、ジニトロアントラキノン、無水コハク酸、無水マレイン酸、ジブromo無水マレイン酸等があげられる。

【0227】多環芳香族基としては、例えばナフチル基、フェナントリル基、アントリル基などがあげられる。複素環式基としては、例えばチエニル基、ピロリル基、ピロリジニル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル

ル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基、2H-イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ピラニル基、ビリジル基、ピペリジル基、ピペリジノ基、3-モルホリル基、モルホリノ基、チアゾリル基などがあげられる。また、芳香族環と縮合した複素環式基であってもよい。

【0228】上記基に置換してもよい置換基としては、例えばハロゲン原子、アミノ基、水酸基、エステル化されてもよいカルボキシ基、シアノ基、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、アリール基を有することのある炭素数2~6のアルケニル基等が挙げられる。単層型の電子写真感光体を得るには、電荷発生剤、正孔輸送剤、結着樹脂などと所定の電子輸送剤とを適当な溶剤に溶解または分散し、得られた塗布液を塗布などの手段によって導電性基体上に塗布し、乾燥させればよい。

【0229】単層型の感光体においては、結着樹脂100重量部に対して電荷発生剤は0.1~50重量部、好ましくは0.5~30重量部の割合で配合され、電子輸送剤は5~100重量部、好ましくは10~80重量部の割合で配合される。また、正孔輸送剤は5~500重量部、好ましくは25~200重量部の割合で配合する。さらに、正孔輸送剤と電子輸送剤との総量は、結着樹脂100重量部に対して10~500重量部、好ましくは30~200重量部であるのが適当である。電子受容性化合物を含有させる場合は、これを結着樹脂100重量部に対して0.1~40重量部、好ましくは0.5~20重量部で配合するのが適当である。

【0230】単層型感光層の厚さは5~100 μ m、好ましくは10~50 μ mである。積層型の電子写真感光体を得るには、電荷発生剤を含有する電荷発生層を、蒸着または塗布などの手段によって導電性基体上に形成し、次いでこの電荷発生層上に電子輸送剤と結着樹脂とを含む塗布液を、塗布などの手段によって塗布し、乾燥させて電荷輸送層を形成すればよい。

【0231】積層型感光体において、電荷発生層を構成する電荷発生剤と結着樹脂とは、種々の割合で使用することができるが、結着樹脂100重量部に対して電荷発生剤を5~100重量部、好ましくは30~50重量部の割合で配合するのが適当である。また、電荷発生層にトリプトアンチロジンイミン誘導体(1)を含有させる場合は、この誘導体(1)を結着樹脂100重量部に対して0.5~50重量部、好ましくは1~40重量部で配合するのが適当である。

【0232】電荷輸送層を構成する電子輸送剤と結着樹脂とは、電子の輸送を阻害しない範囲および結晶化しない範囲で、種々の割合で使用することができるが、光照射により電荷発生層で生じた電子が容易に輸送できるように、結着樹脂100重量部に対して電子輸送剤を10~200重量部、好ましくは20~100重量部の割合

で配合するのが適当である。

【0233】また、積層型の感光層の厚さは、電荷発生層が0.01~5 μ m程度、好ましくは0.1~3 μ m程度であり、電荷輸送層が2~100 μ m、好ましくは5~50 μ m程度に形成されるのが好ましい。単層型感光体においては導電性基体と感光層との間に、積層型感光体においては導電性基体と電荷発生層との間または導電性基体と電荷輸送層との間に、感光体の特性を阻害しない範囲でバリア層が形成されていてもよい。さらに、感光層の表面には保護層が形成されていてもよい。

【0234】単層型および積層型の各感光層には、電子写真特性に悪影響を与えない範囲で、それ自体が従来公知の種々の添加剤、例えば酸化防止剤、ラジカル捕捉剤、一重項クエンチャー、紫外線吸収剤などの劣化防止剤、軟化剤、可塑剤、表面改質剤、増量剤、増粘剤、分散安定剤、ワックス、アクセプター、ドナーなどを配合することができる。これら添加剤の配合量は、従来と同程度でよい。たとえば立体障害性フェノール系酸化防止剤は、結着樹脂100重量部に対して0.1~50重量部程度の割合で配合するのがよい。

【0235】また、感光層の感度を向上させるために、例えばテルフェニル、ハロナフトキノロン類、アセナフチレンなどの公知の増感剤を電荷発生剤と併用してもよい。また、前記一般式(1)で表される化合物とともに、従来公知の他の電子輸送剤を感光層に含有させてもよい。このような電子輸送剤としては、例えばベンゾキノ系、ジフェノキノ系、マロノニトリル、チオピラン系化合物、テトラシアノエチレン、2,4,8-トリニトロチオキサントン、3,4,5,7-テトラニトロ9-フルオレノン等のフルオレノン系化合物、ジニトロベンゼン、ジニトロアントラセン、ジニトロアクリジン、ニトロアントラキノン、ジニトロアントラキノン、無水コハク酸、無水マレイン酸、ジブromo無水マレイン酸などが挙げられる。

【0236】本発明の電子写真感光体における導電性基体としては、導電性を有する種々の材料を使用することができ、例えばアルミニウム、銅、スズ、白金、銀、バナジウム、モリブデン、クロム、カドミウム、チタン、ニッケル、パラジウム、インジウム、ステンレス鋼、真鍮などの金属単体や、上記金属が蒸着またはラミネートされたプラスチック材料、ヨウ化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で被覆されたガラス等が例示される。

【0237】導電性基体はシート状、ドラム状などのいずれであってもよく、かかる基体自体が導電性を有するか、あるいは基体の表面が導電性を有していればよい。また、導電性基体は、使用に際して、十分な機械的強度を有するものが好ましい。本発明の電子写真感光体における感光層は、前記した各成分を含む樹脂組成物を溶剤に溶解ないし分散した塗布液を導電性基体上に塗布、乾

燥して製造される。すなわち、前記例示の電荷発生材料、電荷輸送材料、結着樹脂などを、適当な溶剤とともに、公知の方法、例えばロールミル、ボールミル、アトライタ、ペイントシェーカーあるいは超音波分散器などを用いて分散混合して塗布液を調製し、これを公知の手段により塗布、乾燥すればよい。

【0238】塗布液をつくるための溶剤には、種々の有機溶剤が使用可能であり、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、*n*-ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族系炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類、ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。これらの溶剤は1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0239】さらに、電荷輸送材料や電荷発生材料の分散性、感光層表面の平滑性をよくするために界面活性剤、レベリング剤などを使用してもよい。

【0240】

【実施例】

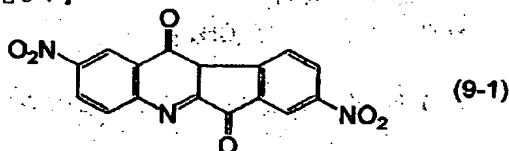
参考例1

2, 6-ジニトロトリプトアントリン(9-1)の合成

トリプトアントリン(2) 20g (85ミリモル)を混酸(濃硫酸1:濃硝酸1) 200mL中に加え、40℃で1時間反応させた。反応後、氷水中で析出させた結晶をろ過、水洗、乾燥させて酢酸で再結晶し、下記式(9-1)で表される2, 6-ジニトロトリプトアントリン26g (収率94%)を得た。

【0241】

【化97】



【0242】化合物(9-1)の質量スペクトルは $m/e = 338 (M^+)$ であった。

合成例1

N-(2-イソプロピルフェニル)-2, 6-ジニトロトリプトアントリンイミン(1-1)の合成

上記参考例で得た2, 6-ジニトロトリプトアントリン(9-1) 5g (15ミリモル)と*o*-イソプロピルアニリン2.7g (20ミリモル)とを酢酸50mLに溶解さ

せ、還流下で2時間反応した。反応後、反応混合物を水400mLに加え、析出した結晶をろ過、水洗、乾燥してシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:クロロホルムとヘキサンの混合溶媒)で精製し、標記化合物4.5g (収率66%、融点23.6℃)を得た。

【0243】化合物(1-1)の赤外線吸収スペクトルを図2に示す。

合成例2

N-(2-ビフェニル)-2, 6-ジニトロトリプトアントリンイミン(1-2)の合成

o-イソプロピルアニリン2.7g (20ミリモル)に代えて2-アミノビフェニル3.5g (20ミリモル)を用いた以外は合成例1と同様にして、標記化合物4.7g (収率63%、融点140℃)を得た。

【0244】化合物(1-2)の赤外線吸収スペクトルを図3に示す。

合成例3

N-(2, 6-ジメチルフェニル)-2, 6-ジニトロトリプトアントリンイミン(1-3)の合成

o-イソプロピルアニリン2.7g (20ミリモル)に代えて2, 6-キシリジン2.4g (20ミリモル)を用いた以外は合成例1と同様にして、標記化合物4.5g (収率68%、融点280℃以上(分解))を得た。

【0245】化合物(1-3)の赤外線吸収スペクトルを図4に示す。

合成例4

N-(2-イソプロピル-6-メチルフェニル)-2, 6-ジニトロトリプトアントリンイミン(1-4)の合成

o-イソプロピルアニリン2.7g (20ミリモル)に代えて2-イソプロピル-6-メチルアニリン3g (20ミリモル)を用いた以外は合成例1と同様にして、標記化合物4.9g (収率70%、融点23.8℃)を得た。

【0246】化合物(1-4)の赤外線吸収スペクトルを図5に示す。

合成例5

N-(2-エチル-6-メチルフェニル)-2, 6-ジニトロトリプトアントリンイミン(1-5)の合成

o-イソプロピルアニリン2.7g (20ミリモル)に代えて2-エチル-6-メチルアニリン2.7g (20ミリモル)を用いた以外は合成例1と同様にして、標記化合物5.0g (収率74%、融点147℃)を得た。

【0247】化合物(1-5)の赤外線吸収スペクトルを図6に示す。

合成例6

N-(2, 6-ジエチルフェニル)-2, 6-ジニトロトリプトアントリンイミン(1-6)の合成

o-イソプロピルアニリン2.7g (20ミリモル)に代えて2, 6-ジエチルアニリン3.6g (20ミリモル)を用いた以外は合成例1と同様にして、標記化合物

4. 6 g (収率66%, 融点227°C)を得た。

【0248】化合物(1-6)の赤外線吸収スペクトルを図7に示す。

合成例7

N-(2, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)-2, 6-ジニトロトリプトアントリンイミン(1-7)の合成

o-イソプロピルアニリン2.7 g (20ミリモル)に代えて2, 5-ジ-tert-ブチルアニリン3.6 g (20ミリモル)を用いた以外は合成例1と同様にして、標記化合物5.3 g (収率71%, 融点250°C)を得た。

【0249】化合物(1-7)の赤外線吸収スペクトルを図8に示す。

合成例8

N-(o-ベンジルフェニル)-2, 6-ジニトロトリプトアントリンイミン(1-8)の合成

o-イソプロピルアニリン2.7 g (20ミリモル)に代えて2-ベンジルアニリン3.7 g (20ミリモル)を用いた以外は合成例1と同様にして、標記化合物4.4 g (収率58%, 融点250°C)を得た。

【0250】化合物(1-8)の赤外線吸収スペクトルを図9に示す。

合成例9

N-(2, 4-ジメチルフェニル)-2, 6-ジニトロトリプトアントリンイミン(1-9)の合成

o-イソプロピルアニリン2.7 g (20ミリモル)に代えて2, 4-キシリジン2.4 g (20ミリモル)を用いた以外は合成例1と同様にして、標記化合物5.3 g (収率81%, 融点263°C)を得た。

【0251】化合物(1-9)の赤外線吸収スペクトルを図10に示す。

合成例10

N-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-2, 6-ジニトロトリプトアントリンイミン(1-10)の合成

o-イソプロピルアニリン2.7 g (20ミリモル)に代えて2, 4, 6-トリメチルアニリン2.7 g (20ミリモル)を用いた以外は合成例1と同様にして、標記化合物5.3 g (収率78%, 融点280°C以上(分解))を得た。

【0252】化合物(1-10)の赤外線吸収スペクトルを図11に示す。

合成例11

N-(4-フルオロ-2-メチルフェニル)-2, 6-ジニトロトリプトアントリンイミン(1-11)の合成

o-イソプロピルアニリン2.7 g (20ミリモル)に代えて4-フルオロ-2-メチルアニリン2.5 g (20ミリモル)を用いた以外は合成例1と同様にして、標記化合物3.5 g (収率53%, 融点268°C)を得た。

電子写真感光体の作製

実施例1~33および比較例1~5

電荷発生剤、正孔輸送剤、電子輸送剤、結着樹脂および溶剤の各成分を以下に示す重量部で配合し、ボールミルで50時間混合分散して単層型感光層塗布液を調製した。

【0253】

(成分) (重量部)

電荷発生剤 5

正孔輸送剤 50

電子輸送剤 30

結着樹脂 100

溶媒 800

次いで、上記塗布液をアルミニウム素管上に塗布し、100°Cで60分間熱風乾燥して膜厚15~20μmの単層型電子写真用感光体を作製した。

【0254】上記正孔輸送剤にはN, N, N', N'-テトラキス(p-メチルフェニル)-3, 3'-ジメチルベンジジン[6Me-4PhB, イオン化ポテンシャル(Ip)=5.56eV]を使用し、結着樹脂にはポリカーボネートを使用し、溶媒にはテトラヒドロフランを使用した。電荷発生剤(CGM)には、以下の化合物のいずれかを使用した。

【0255】Pchl₂: X型無金属フタロシアニン(Ip=5.38eV)

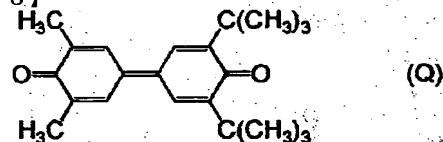
PcTi0: オキソチタニルフタロシアニン(Ip=5.32eV)

ペリレン: 前記式(31)のR¹³⁰~R¹³²がメチル基であるペリレン顔料(Ip=5.50eV)

電子輸送剤(ETM)には、上記式(1-1)~(1-11)で表される本発明のトリプトアントリンイミン誘導体および下記式(Q)で表されるジフェノキノン誘導体を使用した。

【0256】

【化98】



【0257】得られた感光体を用いて、下記の試験を行った。

電子写真感光体の評価

ジェンテック(GENTEC)社製のドラム型の感度試験機を用い、上記各実施例および比較例の感光体に電圧を印加して+700Vに帯電させた。次いで、この感光体に光を照射して露光させ、露光から330ミリ秒後の感光体表面の電位V_L(V)を測定した。

【0258】尚、光照射の条件は、以下に示すように、電荷発生剤がフタロシアニン系のものとペリレン系のものによって異なる。

(1) フタロシアニン系顔料の場合

+700Vに帯電させた感光体表面に、バンドパスフィルターを用いて780nm(半値幅20nm)に単色化した光(ハロゲンランプ、光強度: $16 \mu\text{W}/\text{cm}^2$)を80ミリ秒間照射した。

(2) ペリレン系顔料の場合

+700Vに帯電させた感光体表面にハロゲンランプの白色光(光強度: $14.7 \mu\text{W}/\text{cm}^2$)を50ミリ秒間照射した。

【0259】結果を表1~3に示す。以下の表では各実施例および比較例で使用した電荷発生剤および電子輸送剤をそれぞれ上記記号または化学式の番号にて示している。

【0260】

【表1】

	電荷発生剤	電子輸送剤	VL(V)
実施例1	PcH ₂	1-1	+179
実施例2	PcH ₂	1-2	+189
実施例3	PcH ₂	1-3	+183
実施例4	PcH ₂	1-4	+175
実施例5	PcH ₂	1-5	+177
実施例6	PcH ₂	1-6	+177
実施例7	PcH ₂	1-7	+180
実施例8	PcH ₂	1-8	+197
実施例9	PcH ₂	1-9	+185
実施例10	PcH ₂	1-10	+179
実施例11	PcH ₂	1-11	+194
比較例1	PcH ₂	Q	+220
比較例2	PcH ₂	-	+478

【0261】

【表2】

	電荷発生剤	電子輸送剤	VL(V)
実施例12	PcTiO	1-1	+184
実施例13	PcTiO	1-2	+197
実施例14	PcTiO	1-3	+189
実施例15	PcTiO	1-4	+180
実施例16	PcTiO	1-5	+184
実施例17	PcTiO	1-6	+182
実施例18	PcTiO	1-7	+189
実施例19	PcTiO	1-8	+204
実施例20	PcTiO	1-9	+194
実施例21	PcTiO	1-10	+189
実施例22	PcTiO	1-11	+200
比較例3	PcTiO	Q	+242

【0262】

【表3】

	電荷発生剤	電子輸送剤	VL(V)
実施例23	ペリレン	1-1	+210
実施例24	ペリレン	1-2	+227
実施例25	ペリレン	1-3	+216
実施例26	ペリレン	1-4	+208
実施例27	ペリレン	1-5	+209
実施例28	ペリレン	1-6	+219
実施例29	ペリレン	1-7	+220
実施例30	ペリレン	1-8	+224
実施例31	ペリレン	1-9	+222
実施例32	ペリレン	1-10	+214
実施例33	ペリレン	1-11	+221
比較例4	ペリレン	Q	+294
比較例5	ペリレン	-	+521

【0263】実施例34~55および比較例6~7

電荷発生層を100重量部、結着樹脂(ポリビニルブチラール)100重量部および溶剤(テトラヒドロフラン)200重量部をボールミルで50時間混合分散し、電荷発生層用塗布液を調整した。次いで、この塗布液をアルミニウム素管上に塗布し、100℃で60分間熱風乾燥して膜厚1μmの電荷発生層を作製した。

【0264】一方、電子輸送剤100重量部、(ポリカーボネート)100重量部および溶剤(トルエン)800重量部をボールミルで50時間混合分散し、電荷輸送層用塗布液を作製した。次いで、この塗布液を上記電荷発生層上に塗布し、100℃で60分間熱風乾燥して膜

厚 $20\mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成し、正帯電型の積層型感光体を作製した。

【0265】電荷発生剤には、前述のX型無金属フタロシアニンおよびペリレン顔料のうちのいずれかを使用した。電子輸送剤には、上記式(1-1)~(1-11)で表される本発明のトリプトアントリンイミン誘導体および上記式(Q)で表されるジフェノキノン誘導体を使用した。

【0266】得られた各感光体を、実施例1~33と同様にして試験した。その結果を表4~5に示す。

【0267】

【表4】

	電荷発生剤	電子輸送剤	VL (V)
実施例34	PCH ₂	1-1	+268
実施例35	PCH ₂	1-2	+284
実施例36	PCH ₂	1-3	+275
実施例37	PCH ₂	1-4	+263
実施例38	PCH ₂	1-5	+266
実施例39	PCH ₂	1-6	+269
実施例40	PCH ₂	1-7	+272
実施例41	PCH ₂	1-8	+289
実施例42	PCH ₂	1-9	+280
実施例43	PCH ₂	1-10	+270
実施例44	PCH ₂	1-11	+290
比較例6	PCH ₂	Q	+346

【0268】

【表5】

	電荷発生剤	電子輸送剤	VL (V)
実施例45	ペリレン	1-1	+302
実施例46	ペリレン	1-2	+321
実施例47	ペリレン	1-3	+299
実施例48	ペリレン	1-4	+295
実施例49	ペリレン	1-5	+297
実施例50	ペリレン	1-6	+311
実施例51	ペリレン	1-7	+316
実施例52	ペリレン	1-8	+323
実施例53	ペリレン	1-9	+319
実施例54	ペリレン	1-10	+309
実施例55	ペリレン	1-11	+318
比較例7	ペリレン	Q	+386

【0269】表1~5より明らかなように、本発明のトリプトアントリンイミン誘導体を電子輸送剤として使用した実施例の電子写真感光体は、電子輸送剤以外の感光体材料の構成が同一で、かつ電子輸送剤としてジフェノキノン誘導体を使用したりあるいは電子輸送剤を使用しなかった比較例の感光体に比べて、いずれも露光後電位VLが低下している。

【0270】すなわち、単層型または積層型にかかわらず、電子輸送剤として本発明の化合物を使用した感光体はこれを使用していない感光体よりも感度が向上している。

実施例56~67

下記の電荷発生剤、正孔輸送剤および電子輸送剤を使用したほかは、実施例1~33と同様にして単層型電子写真感光体を作製した。

【0271】電荷発生剤：前出のPCH₂

正孔輸送剤：式(2-1)~(2-6)で表されるフェニレンジアミン誘導体のいずれか

電子輸送剤：式(1-4)および(1-7)のトリプトアントリンイミン誘導体のいずれか

上記式(2-1)~(2-6)で例示の正孔輸送剤のイオン化電位はそれぞれ次のとおりである。

【0272】

(2-1) = 5.62 eV、(2-2) = 5.62 eV

(2-3) = 5.49 eV、(2-4) = 5.60 eV

(2-5) = 5.58 eV、(2-6) = 5.64 eV

電荷発生剤および正孔輸送剤のイオン化電位(Ip)

は、大気下光電子分析装置(理研計器(株)製のAC-1)を用いて測定したものである。

【0273】得られた感光体について光感度試験および下記の耐磨耗性評価を行った。光感度試験は実施例1~33における評価のうち、(1)の方法(フタロシアニン系顔料の場合)と同様にして行った。

耐磨耗性評価

上記各実施例および比較例で得られた感光体をファクシミリ(三田工業(株)製の「LDC-650」)の感光体ドラムに装着し、無通紙状態で前記ドラムを150,000回回転させた後、回転の前後における感光層膜の膜厚変化を測定した。膜厚変化が小さいほど耐磨耗性が良好であることを示す。

【0274】測定結果を表6に示す。なお、比較のため比較例1の試験結果も併せて表6に示す。

【0275】

【表6】

	電荷発生剤	正孔輸送剤	電子輸送剤	V_L (V)	磨耗量 (μm)
実施例56	PcH_2	2-1	1-4	171	3.1
実施例57	PcH_2	2-2	1-4	173	2.8
実施例58	PcH_2	2-3	1-4	177	3.3
実施例59	PcH_2	2-4	1-4	173	3.2
実施例60	PcH_2	2-5	1-4	179	3.3
実施例61	PcH_2	2-6	1-4	172	3.0
実施例62	PcH_2	2-1	1-7	171	2.9
実施例63	PcH_2	2-2	1-7	175	2.9
実施例64	PcH_2	2-3	1-7	176	3.0
実施例65	PcH_2	2-4	1-7	180	3.1
実施例66	PcH_2	2-5	1-7	177	2.8
実施例67	PcH_2	2-6	1-7	171	3.0
比較例1	PcH_2	6Me-4PhB	Q	220	4.9

【0276】実施例68および69

電荷発生剤としてオキシチタニルフタロシアニン (PcTiO 、 $I_p=5.32\text{ eV}$) を、正孔輸送剤として式(2-1) で表されるフェニレンジアミン誘導体を、電子輸送剤として式(1-4) または(1-7) で表されるトリプトアントリンイミン誘導体のいずれかをそれぞれ用いたほかは、実施例56～67と同様にして単層型電子写真感光

20 体を作成した。

【0277】得られた感光体について、実施例56～67と同様にして評価した。その結果を表7に示す。なお、比較のため比較例3の試験結果も併せて表7に示す。

【0278】

【表7】

	電荷発生剤	正孔輸送剤	電子輸送剤	V_L (V)	磨耗量 (μm)
実施例68	PcTiO	2-1	1-4	172	3.2
実施例69	PcTiO	2-1	1-7	177	3.1
比較例3	PcTiO	6Me-4PhB	Q	242	5.5

【0279】実施例70～75

電荷発生剤5重量部、正孔輸送剤50重量部、電子輸送剤30重量部、電子受容性化合物10重量部、結着樹脂(ビスフェノールA型ポリカーボネート)100重量部および溶媒(テトラヒドロフラン)800重量部をボールミル中で50時間混合分散し、単層型感光層用塗布液を調製した。

【0280】上記電荷発生剤としてX型メタルフリーフタロシアニン (PcH_2) を、正孔輸送剤として式(2-2) または(2-6) で表されるフェニレンジアミン誘導体のいずれかを、電子輸送剤として式(1-4) で表されるトリプトアントリンイミン誘導体をそれぞれ用いた。また、電子

受容性化合物としては、3, 3', 5, 5'-テトラ-*t*-ブチル-4, 4'-ジフェノキノン (Bu-DPQ 、酸化還元電位 $=-0.94\text{ V}$)、式(Q) で表される3, 5-ジメチル-3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4, 4'-ジフェノキノン(酸化還元電位 $=-0.86\text{ V}$) および2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-ベンゾキノン (Bu-BQ 、酸化還元電位 $=-1.30\text{ V}$) のいずれかを用いた。

【0281】得られた感光体について、実施例56～67と同様にして評価した。その結果を表8に示す。

【0282】

【表8】

	電荷発生剤	正孔輸送剤	電子輸送剤	電子受容性化合物	V _L (V)	磨耗量 (μm)
実施例70	PCH ₂	2-2	1-4	Bu-DPQ	138	3.0
実施例71	PCH ₂	2-2	1-4	Q	147	3.2
実施例72	PCH ₂	2-2	1-4	Bu-BQ	156	3.2
実施例73	PCH ₂	2-6	1-4	Bu-DPQ	136	3.1
実施例74	PCH ₂	2-6	1-4	Q	146	3.3
実施例75	PCH ₂	2-6	1-4	Bu-BQ	155	2.9

10

【0283】表6～8から、実施例56～75の感光体は、露光後電位V_Lが低下しており、高い感度を有しており、また磨耗量も少なく耐磨耗性に優れていることがわかる。

実施例76～81

電荷発生剤、正孔輸送剤および電子輸送剤として、下記成分をそれぞれ用いたほかは、実施例1～33と同様にして単層型電子写真感光体を作製した。

【0284】電荷発生剤：X型メタルフリーフタロシアニン (PCH₂、I_p=5.38 eV) またはオキソチタニルフタロシアニン (PcTiO、I_p=5.32 eV)

正孔輸送剤：式 (3-1) または (3-2) で表されるベンジジン誘導体

電子輸送剤：式 (1-4) または (1-7) で表されるニトロ化トリプトアントリンイミン誘導体のいずれか

式 (3-1) および (3-2) で例示した正孔輸送剤の融点およびイオン化電位 (I_p) はそれぞれ次のとおりである。

【0285】

(3-1)：融点=239.9℃、I_p=5.48 eV

(3-2)：融点=217.8℃、I_p=5.51 eV

なお、電荷発生剤および正孔輸送剤のイオン化電位 (I_p) は、大気下光電子分析装置 (理研計器 (株) 製のAC-1) を用いて測定したものである。得られた感光体について、実施例1～33と同様にして光感度を評価し、さらにガラス転移点の測定と高温保管特性の評価を行った。

ガラス転移点の測定

上記各実施例および比較例で得られた感光体の感光層を

約5mgはぎ取り、この感光層のフィルムをアルミニウムパンに入れて密封し、サンプルを得た。測定はこのサンプルを使用し、示差走査熱量 (DSC) 測定機 (理化学電気社製のDSC8230D) を用いて以下の条件で行い、ガラス転移温度 [T_{lg} (補外ガラス転移開始温度)、JIS-K-7121] を測定した。

【0286】(測定条件)

雰囲気ガス：空気

昇温速度：毎分20℃

高温保管特性の評価

上記各実施例および比較例で得られた感光体をファクシミリ (三田工業 (株) 製の「LDC-650」) のイメージングユニットに装着し、50℃で10日間保管後、感光層の表面に生じた凹みを表面形状測定器 (小坂研究所製のSE-3H) により測定した。感光層表面の凹みが小さいほど高温保管特性が優れていることを示す。

【0287】上記イメージングユニットは、常時1.5g/mmの線圧力でドラムとクリーニングブレードとを圧接している。従って、高温保管特性 (耐熱性) の低い感光体ドラムを使用した場合には、使用後の感光層表面に凹み (圧接痕) が生じる。一方、感光層の表面粗さは通常0.5μm程度であることから、前記凹みの測定値が0.3μm未満であれば、感光層の表面には上記試験による凹みが全く観測されなかったと言える。

【0288】これらの試験結果を表9に示す。なお、表9には比較例1, 3の試験結果も併せて示す。

【0289】

【表9】

40

	電荷発生剤	正孔輸送剤	電子輸送剤	V_t (V)	$T_{1/2}$ (°C)	凹み (μm)
実施例76	PcH ₂	3-1	1-4	168	78.1	<0.3
実施例77	PcH ₂	3-2	1-4	172	79.3	<0.3
実施例78	PcH ₂	3-1	1-7	173	78.5	<0.3
実施例79	PcH ₂	3-2	1-7	171	78.4	<0.3
実施例80	PcTiO	3-1	1-4	174	79.2	<0.3
実施例81	PcTiO	3-2	1-4	173	78.5	<0.3
比較例1	PcH ₂	6Me-4phB	Q	220	89.0	1.2
比較例3	PcTiO	6Me-4phB	Q	242	69.1	1.2

【0290】実施例82~93

正孔輸送剤として式(4-1)~(4-5)で表されるベンジジン誘導体のいずれかを用いたほかは、実施例76~81と同様にして単層型電子写真感光体を作製した。式(4-1)~(4-5)で例示した正孔輸送剤の融点およびイオン化電位(I_p)はそれぞれ次のとおりである。

【0291】

(4-1) : 融点=204.4°C、 $I_p=5.51\text{eV}$

(4-2) : 融点=182.6°C、 $I_p=5.40\text{eV}$

(4-3) : 融点=187.6°C、 $I_p=5.14\text{eV}$

(4-4) : 融点=236.3°C、 $I_p=5.54\text{eV}$

(4-5) : 融点=180.6°C、 $I_p=5.53\text{eV}$

上記イオン化電位(I_p)の測定は、前記と同様にして行った。

【0292】得られた各感光体について、実施例76~81と同様にして試験した。その結果を表10に示す。

【0293】

【表10】

	電荷発生剤	正孔輸送剤	電子輸送剤	V_t (V)	$T_{1/2}$ (°C)	凹み (μm)
実施例82	PcH ₂	4-1	1-4	169	77.5	<0.3
実施例83	PcH ₂	4-2	1-4	173	78.2	<0.3
実施例84	PcH ₂	4-3	1-4	172	78.5	<0.3
実施例85	PcH ₂	4-4	1-4	175	79.0	<0.3
実施例86	PcH ₂	4-5	1-4	170	78.7	<0.3
実施例87	PcH ₂	4-1	1-7	171	77.7	<0.3
実施例88	PcH ₂	4-2	1-7	170	79.1	<0.3
実施例89	PcH ₂	4-3	1-7	173	78.8	<0.3
実施例90	PcH ₂	4-4	1-7	167	77.9	<0.3
実施例91	PcH ₂	4-5	1-7	169	78.2	<0.3
実施例92	PcTiO	4-1	1-4	170	78.5	<0.3
実施例93	PcTiO	4-1	1-7	171	77.9	<0.3

【0294】実施例94~101

正孔輸送剤として式(5-1)~(5-3)で表されるベンジジン誘導体のいずれかを用いたほかは、実施例76~81と同様にして単層型電子写真感光体を作製した。式(5-1)~(5-3)で例示の正孔輸送剤の融点およびイオン化電位(I_p)はそれぞれ次のとおりである。

【0295】

(5-1) : 融点=183.0°C、 $I_p=5.54\text{eV}$

(5-2) : 融点=270.4°C、 $I_p=5.55\text{eV}$

(5-3) : 融点=181.6°C、 $I_p=5.68\text{eV}$

上記イオン化電位(I_p)の測定は、前記と同様にして行った。得られた各感光体について、実施例76~81と同様にして試験した。その結果を表11に示す。

【0296】

【表11】

	電荷発生剤	正孔輸送剤	電子輸送剤	V_L (V)	$T_{1/2}$ (°C)	凹み (μm)
実施例 94	PcH ₂	5-1	1-4	170	79.1	<0.3
実施例 95	PcH ₂	5-2	1-4	172	78.2	<0.3
実施例 96	PcH ₂	5-3	1-4	165	78.8	<0.3
実施例 97	PcH ₂	5-1	1-7	168	77.9	<0.3
実施例 98	PcH ₂	5-2	1-7	168	78.0	<0.3
実施例 99	PcH ₂	5-3	1-7	170	78.1	<0.3
実施例100	PcTiO	5-1	1-4	173	77.9	<0.3
実施例101	PcTiO	5-1	1-7	173	79.0	<0.3

【0297】実施例102~107

電荷発生剤5重量部、正孔輸送剤50重量部、電子輸送剤30重量部、電子受容性化合物10重量部、結着樹脂(ビスフェノールA型ポリカーボネート)100重量部および溶媒(テトラヒドロフラン)800重量部をボールミル中で50時間混合分散し、感光層用塗布液を調製した。ついで、この塗布液を用いて、実施例76~81と同様にして単層型電子写真感光体を作製した。

【0298】上記電荷発生剤としてX型メタルフリースタロシアニン(PcH₂)を、正孔輸送剤として式(3-1)で表されるベンジジン誘導体を、電子輸送剤として式(1-4)または(1-7)で表されるトリプトアントリンイミン誘

導体をそれぞれ用いた。また、電子受容性化合物としては、3, 3', 5, 5'-テトラ-*t*-ブチル-4, 4'-ジフェノキノン(Bu-DPQ、酸化還元電位=-0.94V)、3, 5-ジメチル-3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4, 4'-ジフェノキノン(前記式(0)、酸化還元電位=-0.86V)または2, 6-ジ-*t*-ブチル-p-ベンゾキノン(Bu-BQ、酸化還元電位=-1.30V)を用いた。

【0299】得られた各感光体について、実施例76~81と同様にして試験した。その結果を表12に示す。

【0300】

【表12】

	電荷発生剤	正孔輸送剤	電子輸送剤	電子受容性化合物	V_L (V)	$T_{1/2}$ (°C)	凹み (μm)
実施例102	PcH ₂	3-1	1-4	Bu-DPQ	134	76.5	<0.3
実施例103	PcH ₂	3-1	1-4	Q	143	77.1	<0.3
実施例104	PcH ₂	3-1	1-4	Bu-BQ	151	74.0	<0.3
実施例105	PcH ₂	3-1	1-7	Bu-DPQ	139	77.0	<0.3
実施例106	PcH ₂	3-1	1-7	Q	148	76.8	<0.3
実施例107	PcH ₂	3-1	1-7	Bu-BQ	156	73.9	<0.3

【0301】実施例108~113

正孔輸送剤として式(4-1)または(4-3)で表されるベンジジン誘導体を用い、電子輸送剤として式(1-4)で表されるトリプトアントリンイミン誘導体を用いたほかは、実施例102~107と同様にして単層型電子写真感光

体を作製した。得られた各感光体について、実施例76~81と同様にして試験した。その結果を表13に示す。

【0302】

【表13】

	電荷発生剤	正孔輸送剤	電子輸送剤	電子受容性化合物	V_L (V)	$T_{1/2}$ (°C)	凹み (μm)
実施例108	PcH ₂	4-1	1-4	Bu-DPQ	135	76.9	<0.3
実施例109	PcH ₂	4-1	1-4	Q	144	77.2	<0.3
実施例110	PcH ₂	4-1	1-4	Bu-BQ	152	76.2	<0.3
実施例111	PcH ₂	4-3	1-4	Bu-DPQ	138	78.1	<0.3
実施例112	PcH ₂	4-3	1-4	Q	146	77.8	<0.3
実施例113	PcH ₂	4-3	1-4	Bu-BQ	155	75.8	<0.3

【0303】実施例114~119

50 正孔輸送剤として式(5-1)または(5-3)で表されるベン

ジジン誘導体を、電子輸送剤として式(1-4)で表されるトリプトアントリンイミン誘導体をそれぞれ用いたほかは、実施例102~107と同様にして単層型電子写真感光体を作成した。

【0304】得られた各感光体について、実施例76~81と同様にして試験した。その結果を表14に示す。

【0305】

【表14】

	電荷発生剤	正孔輸送剤	電子輸送剤	電子受容性化合物	V _i (V)	T ₁ (°C)	凹み (μm)
実施例114	PCH ₃	5-1	1-4	Bu-DPQ	136	78.8	<0.3
実施例115	PCH ₃	5-1	1-4	Q	145	78.5	<0.3
実施例116	PCH ₃	5-1	1-4	Bu-BQ	153	77.4	<0.3
実施例117	PCH ₃	5-3	1-4	Bu-DPQ	132	78.2	<0.3
実施例118	PCH ₃	5-3	1-4	Q	140	78.0	<0.3
実施例119	PCH ₃	5-3	1-4	Bu-BQ	149	77.0	<0.3

【0306】表9~14から明らかなように、実施例76~119の感光体は、露光後電位V_iが低下しており、高い感度を有しており、またガラス転移温度(T_g)が高く、高温保管特性にも優れていることがわかる。

参考例2

4-イソプロピルトリプトアントリンの合成

8-イソプロピルイサト酸無水物10g(0.049モル)とイサチン10g(0.068モル)をピリジン60mlに加え、還流下で約6時間反応させた。反応後、反応液を冷却して析出した結晶をろ取り、メタノールで洗浄し、乾燥することにより、標記化合物4.0g(収率28%)を得た。

参考例3

2,6-ジエチルトリプトアントリンの合成

1リットルのナスフラスコに抱水クロラル26g、水324gおよび無水硫酸ナトリウム171gを入れ、40~50°Cで攪拌した。この溶液に10%塩酸水溶液とp-エチルアニリン14.7gの混合液を加えて30分間還流した。次いで氷冷し、析出した固体をろ過、水洗した後、エタノールで再結晶した。

【0307】次いで、500mlの2口フラスコに濃硫酸200mlを入れて氷冷した。次いで、5-エチルイサチン62.9gをゆっくりと加え、さらに氷冷下で30分間攪拌した。70~75°Cで10分間攪拌後、反応液を冷却して氷水中に加え、析出した固体をろ過してメタノールで再結晶し5-エチルイサチン17.8gを得た(収率53.5%)。

【0308】500mlの2口フラスコに5-エチルイサチン70g、酢酸200mlおよび濃硫酸0.8mlを入れて室温で攪拌した。次いで、30%過酸化水素水50mlを滴下し、さらに60~65°Cで1時間攪拌した後、放冷した。析出した固体をろ過、水洗後、真空乾燥させて6-エチルイサト酸無水物を得た。粗収量35g。

【0309】200mlのフラスコに5-エチルイサチ

ン10g、6-エチルイサト酸無水物10gおよびピリジン10mlを加え、2時間加熱還流した。還流後、反応液を冷却して析出した固体をろ過し、クロロホルムに溶解させて水洗した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を留去後、黄色の固体である2,6-ジエチルトリプトアントリン5.2gを得た。

合成例12

N-(2-イソプロピル-6-メチルフェニル)-4-イソプロピルトリプトアントリンイミンの合成

4-イソプロピルトリプトアントリン4.3g(0.015モル)と2-イソプロピル-6-メチルアニリン3g(0.020モル)とを酢酸50mlに溶解させ、還流下で2時間反応させた。反応後、反応液を水400mlに加え、析出した結晶をろ過、水洗、乾燥し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:クロロホルムとヘキサンの混合溶媒)で精製し、標記化合物3.1g(前記式(6-1)の化合物)を得た。収率50%。

【0310】融点174°C

化合物(6-1)の赤外線吸収スペクトルを図12に示す。

合成例13

N-(2-イソプロピルフェニル)トリプトアントリンイミンの合成

反応の出発物質としてトリプトアントリンと2-イソプロピルアニリンを用いたほかは、合成例12と同様にして、標記化合物(前記式(6-2)の化合物)を得た。

【0311】融点240°C

化合物(6-2)の赤外線吸収スペクトルを図13に示す。

合成例14

N-(2,6-ジメチルフェニル)トリプトアントリンイミンの合成

反応の出発物質としてトリプトアントリンと2,6-ジメチルアニリンを用いたほかは、合成例12と同様にして、標記化合物(前記式(6-3)の化合物)を得た。

【0312】融点252°C

合成例15

N-(2-イソプロピル-6-メチルフェニル)トリプ

トアントリンイミンの合成

反応の出発物質としてトリプトアントリンと2-イソプロピル-6-メチルアニリンを用いたほかは、合成例12と同様にして反応を行い、標記化合物(前記式(6-4)の化合物)を得た。

【0313】融点238℃

合成例16

N-(2-ビフェニル)-3,4-ジメチルトリプトアントリンイミンの合成

反応の出発物質として3,4-ジメチルトリプトアントリンと2-ビフェニルアニリンを用いたほかは、合成例12と同様にして反応を行い、標記化合物(前記式(6-5)の化合物)を得た。

合成例17

N-(2-イソプロピル-6-メチルフェニル)-2,6-ジエチルトリプトアントリンイミンの合成

100mlのフラスコに、参考例3で得た2,6-ジエチルトリプトアントリン2.0g、2-イソプロピル-6-メチルアニリン1.0gおよび酢酸10mlを加え、2時間還流した。還流後、放冷し、反応液を水に加えて析出物を水洗し、さらに析出物をクロロホルムに溶解させて再び水洗した。クロロホルム層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:クロロホルムとヘキサンの混合溶媒)で精製し、標記化合物1.7g(前記式(6-6)の化合物)を得た。

合成例18

N-(4-フルオロ-2-メチルフェニル)-2,6-ジエチルトリプトアントリンイミンの合成

反応の出発物質として、参考例3で得た2,6-ジエチルトリプトアントリンと、4-フルオロ-2-メチルアニリンを用いたほかは、合成例12と同様にして反応を行い、標記化合物(前記式(6-7)の化合物)を得た。

電子写真感光体の作製

以下の実施例および比較例で用いた各成分は以下のとおりである。

(i) 電荷発生剤

PcH₂: X型無金属フタロシアニン(イオン化ポテンシャル(I_p)=5.38eV)

PcTiO: オキシチタニルフタロシアニン(I_p=5.32eV)

ペリレン: 前記一般式(31)の置換基R¹³⁰~R¹³³がいずれもメチル基であるペリレン顔料(I_p=5.50eV)

12-1: 前記式(12-1)で表されるビスアゾ系顔料(I_p=5.90eV)

12-2: 前記式(12-2)で表されるビスアゾ系顔料(I_p=5.83eV)

(ii) 正孔輸送剤

16-1: 前記式(16-1)で表されるベンジジン誘導体(I

p=5.56eV)

16-2: 前記式(16-2)で表されるベンジジン誘導体(I_p=5.44eV)

16-3: 前記式(16-3)で表されるベンジジン誘導体(I_p=5.43eV)

17-1: 前記式(17-1)で表されるフェニレンジアミン誘導体(I_p=5.57eV)

17-2: 前記式(17-2)で表されるフェニレンジアミン誘導体(I_p=5.64eV)

18-1: 前記式(18-1)で表されるナフチレンジアミン誘導体(I_p=5.59eV)

18-2: 前記式(18-2)で表されるナフチレンジアミン誘導体(I_p=5.64eV)

18-3: 前記式(18-3)で表されるナフチレンジアミン誘導体(I_p=5.61eV)

(iii) 電子輸送剤

6-1: 前記式(6-1)で表されるトリプトアントリンイミン誘導体

6-2: 前記式(6-2)で表されるトリプトアントリンイミン誘導体

6-3: 前記式(6-3)で表されるトリプトアントリンイミン誘導体

6-4: 前記式(6-4)で表されるトリプトアントリンイミン誘導体

6-5: 前記式(6-5)で表されるトリプトアントリンイミン誘導体

6-6: 前記式(6-6)で表されるトリプトアントリンイミン誘導体

Q: 3,5-ジメチル-3',5'-ジ_t-ブチル-4,4'-ジフェノキノン

(iv) 電子受容性化合物

BQ: p-ベンゾキノン(酸化還元電位=-0.81V)

Bu-BQ: 2,6-ジ_t-ブチル-p-ベンゾキノン(酸化還元電位=-1.30V)

Q: 3,5-ジメチル-3',5'-ジ_t-ブチル-4,4'-ジフェノキノン(酸化還元電位=-0.86V)

Bu-DPQ: 3,3',5,5'-テトラ_t-ブチル-4,4'-ジフェノキノン(酸化還元電位=-0.94V)

なお、上記イオン化電位は、大気下光電子分析装置(理研計器(株)製のAC-1)を用いて測定した。

実施例120,121および比較例8,9

表15に示す電荷発生剤、正孔輸送剤および電子輸送剤を、結着樹脂および溶媒とともに、以下に示す割合で配合し、ボールミルで50時間混合分散して単層型感光層塗布液を調製した。

【0314】

(成分)

(重量部)

電荷発生剤 5
 正孔輸送剤 50
 電子輸送剤 30
 結着樹脂（ポリカーボネート） 100
 溶媒（テトラヒドロフラン） 800

次いで、上記塗布液を、導電性基材であるアルミニウム素管の表面にディップコート法にて塗布し、100℃で60分間熱風乾燥させて膜厚15～20μmのデジタル光源用単層型電子写真感光体を作製した。

実施例122～125

電荷発生剤5重量部、正孔輸送剤50重量部、電子輸送剤30重量部、結着樹脂100重量部および溶媒800重量部に加え、さらに電子受容性化合物10重量部で配合して単層型感光層塗布液を調製したほかは、実施例120および121と同様にしてデジタル光源用単層型電子写真感光体を作製した。

実施例126および比較例10

電荷発生剤としてペリレン顔料を用いたほかは、実施例120、121および比較例8、9と同様にしてアナログ光源用単層型電子写真感光体を作製した。

実施例128および比較例11

電荷発生剤（PcH₂）100重量部、結着樹脂（ポリビニルブチラール）100重量部および溶媒（テトラヒドロフラン）2000重量部をボールミルで50時間混合分散し、電荷発生層用の塗布液を調製した。そして、この塗布液を導電性基材であるアルミニウム素管の表面にディップコート法にて塗布し、100℃で60分間熱風乾燥させて膜厚1μmの電荷発生層を形成した。

【0315】次いで、電子輸送剤100重量部、結着樹脂（ポリカーボネート）100重量部および溶媒（トルエン）800重量部をボールミルで50時間混合分散し、電荷輸送層用の塗布液を調製した。そして、この塗布液を上記電荷発生層上にディップコート法にて塗布し、100℃で60分間熱風乾燥させて膜厚20μmの電荷輸送層を形成し、デジタル光源用積層型電子写真感光体を作製した。

実施例129および比較例12

電荷発生剤としてペリレン顔料を用いたほかは実施例128および比較例11と同様にしてアナログ光源用積層型電子写真感光体を作製した。

【0316】実施例120～129および比較例8～12で得られた感光体の露光後電位V_Lを、実施例1～3と同様にして測定した。測定結果を表15に示す。

【0317】

【表15】

	電荷発生剤	正孔輸送剤	電子輸送剤	電子受容性化合物	V _L (V)
実施例 120	PcH ₂	16-1	6-1	—	184
比較例 8	PcH ₂	16-1	Q	—	220
実施例 121	PcTiO	16-1	6-1	—	193
比較例 9	PcTiO	16-1	Q	—	242
実施例 122	PcH ₂	16-1	6-1	BQ	175
実施例 123	PcH ₂	16-1	6-1	Bu-BQ	167
実施例 124	PcH ₂	16-1	6-1	Q	160
実施例 125	PcH ₂	16-1	6-1	Bu-DPQ	153
実施例 126	ペリレン	16-1	6-1	—	198
比較例 10	ペリレン	16-1	Q	—	294
実施例 128	PcH ₂	—	6-1	—	276
比較例 11	PcH ₂	—	Q	—	346
実施例 129	ペリレン	—	6-1	—	297
比較例 12	ペリレン	—	Q	—	386

【0318】実施例130～136

電子輸送剤として前記式(6-2)で表される化合物を用いたほかは、実施例120～129と同様にして電子写真感光体を作製した。この感光体を用いて、前記と同様にして露光後電位V_Lを測定した。その測定結果を表16に示す。

【0319】

【表16】

	電荷発生剤	正孔輸送剤	電子輸送剤	電子受容性化合物	V _L (V)
実施例 130	PcH ₂	16-1	6-2	—	186
実施例 131	PcTiO	16-1	6-2	—	197
実施例 132	PcH ₂	16-1	6-2	BQ	177
実施例 133	PcH ₂	16-1	6-2	Bu-DPQ	160
実施例 134	ペリレン	16-1	6-2	—	200
実施例 135	PcH ₂	—	6-2	—	279
実施例 136	ペリレン	—	6-2	—	305

【0320】実施例137～143

電子輸送剤として前記式(6-3)で表される化合物を用いたほかは、実施例120～129と同様にして電子写真感光体を作製した。この感光体を用いて、前記と同様にして露光後電位V_Lを測定した。その測定結果を表17に示す。

【0321】

【表17】

	電荷発生剤	正孔輸送剤	電子輸送剤	電子受容性化合物	V ₀ (V)
実施例 137	PcH ₂	16-1	6-3	—	182
実施例 138	PcTiO	16-1	6-3	—	189
実施例 139	PcH ₂	16-1	6-3	Q	150
実施例 140	PcH ₂	16-1	6-3	Bu-DPQ	142
実施例 141	ペリレン	16-1	6-3	—	190
実施例 142	PcH ₂	—	6-3	—	281
実施例 143	ペリレン	—	6-3	—	302

【0.3.2.2】実施例144～149および比較例13
電荷発生剤として前記式(12-1)で表される化合物を用い、さらに表18に示す正孔輸送剤および電子輸送剤を結着樹脂および溶媒とともに以下に示す割合で配合し、ボールミルにて50時間混合分散して、単層型感光層塗布液を調製した。

(成分)	(重量部)
電荷発生剤	5
正孔輸送剤	100
電子輸送剤	30

結着樹脂(ポリカーボネート) 100

溶媒(テトラヒドロフラン) 800

次いで、上記塗布液を、導電性基材であるアルミニウム素管の表面にディップコート法にて塗布し、110℃で30分間熱風乾燥させて膜厚25μmの単層型感光層を有する単層型感光体を作製した。

(感光体特性の評価) 上記実施例および比較例で得られた電子写真感光体について、下記の電気特性試験を行い、感光体の特性を評価した。

10 初期電気特性試験

ジェンテック社製のドラム感度試験機(前出)を用いて、電子写真感光体の表面に印加電圧を加え、その表面を+700±20Vに帯電させて、表面電位V₀(V)を測定した。そして、露光光源であるハロゲンランプの白色光(光強度10ルクス)を感光体の表面に照射(照射時間1.5秒)して、上記表面電位が1/2になるのに要した時間を測定し、半減露光量E_{1/2}(lux・秒)を算出た。

【0.3.2.3】その結果を表18に示す。

20 【0.3.2.4】

【表18】

電荷発生剤: 12-1

	正孔輸送剤	電子輸送剤	初期電気特性			繰り返し特性	
			V ₀	V _r	E _{1/2}	ΔV ₀	ΔV _r
実施例 144	16-1	6-2	702	86	1.31	-26	+15
実施例 145	16-1	6-3	705	84	1.30	-23	+13
実施例 146	16-1	6-4	701	85	1.30	-24	+14
実施例 147	16-1	6-1	708	89	1.33	-25	+15
実施例 148	16-1	6-1	693	92	1.35	-25	+13
実施例 149	16-1	6-1	702	83	1.29	-22	+10
比較例 13	16-1	Q	700	102	1.62	-42	+22

【0.3.2.5】実施例150～157
表19に示す正孔輸送剤および電子輸送剤を用いたほか、実施例144～149と同様にして、単層型電子写真感光体の作製および電気特性の評価を行った。その結

果を表19に示す。

【0.3.2.6】

【表19】

電荷発生剤：12-1

	正孔 輸送剤	電子 輸送剤	初期電気特性			繰り返し特性	
			V ₀	V _r	E _{1/2}	ΔV ₀	ΔV _r
実施例 150	17-1	6-2	697	84	1.24	-12	+9
実施例 151	17-1	6-3	702	85	1.26	-16	+7
実施例 152	17-1	6-4	695	86	1.27	-15	+8
実施例 153	17-1	6-1	704	89	1.29	-13	+7
実施例 154	17-2	6-2	703	87	1.28	-13	+7
実施例 155	17-2	6-3	700	83	1.25	-15	+10
実施例 156	17-2	6-4	704	89	1.26	-14	+10
実施例 157	17-2	6-1	708	85	1.23	-16	+9

【0327】実施例158～163

表20に示す正孔輸送剤および電子輸送剤を用いたほかは、実施例144～149と同様にして、単層型電子写真感光体の作製および電気特性の評価を行った。その結

果を表20に示す。

【0328】

【表20】

電荷発生剤：12-1

	正孔 輸送剤	電子 輸送剤	初期電気特性			繰り返し特性	
			V ₀	V _r	E _{1/2}	ΔV ₀	ΔV _r
実施例 158	18-1	6-2	703	85	1.09	-25	+13
実施例 159	18-1	6-3	705	88	1.09	-26	+16
実施例 160	18-1	6-4	701	87	1.08	-29	+18
実施例 161	18-1	6-1	700	85	1.06	-24	+12
実施例 162	18-2	6-2	703	88	1.10	-25	+10
実施例 163	18-3	6-2	703	82	1.12	-23	+13

【0329】実施例164～169

正孔輸送剤として、表21に示す2種類の化合物をそれぞれ50重量部ずつ、計100重量部用い、さらに表21に示す電子輸送剤を用いたほかは、実施例144～1

30

49と同様にして、単層型電子写真感光体の作製および電気特性の評価を行った。その結果を表21に示す。

【0330】

【表21】

電荷発生剤：12-1

	正孔 輸送剤	電子 輸送剤	初期電気特性			繰り返し特性	
			V ₀	V _r	E _{1/2}	ΔV ₀	ΔV _r
実施例 164	17-1	6-3	705	62	0.90	-10	+5
	18-1						
実施例 165	17-1	6-3	701	68	0.95	-11	+2
	18-2						
実施例 166	17-1	6-3	695	66	0.92	-15	+8
	18-3						
実施例 167	17-2	6-4	702	60	0.88	-12	+3
	18-1						
実施例 168	17-2	6-4	703	63	0.89	-16	+7
	18-2						
実施例 169	17-2	6-4	706	68	0.89	-18	+9
	18-3						

【0331】実施例170～175および比較例14
電荷発生剤として前記式(12-2)で表される化合物を用い、さらに表22に示す正孔輸送剤および電子輸送剤を用いたほかは、実施例144～149と同様にして、単

層型電子写真感光体の作製および電気特性の評価を行った。その結果を表22に示す。

【0332】

【表22】

電荷発生剤：12-2

	正孔 輸送剤	電子 輸送剤	初期電気特性			繰り返し特性	
			V ₀	V _r	E _{1/2}	ΔV ₀	ΔV _r
実施例 170	16-1	6-2	702	83	1.27	-30	+16
実施例 171	16-1	6-3	702	81	1.26	-29	+13
実施例 172	16-1	6-4	704	82	1.25	-35	+19
実施例 173	16-1	6-1	701	84	1.26	-38	+20
実施例 174	16-1	6-1	705	89	1.29	-30	+15
実施例 175	16-1	6-1	699	85	1.27	-33	+13
比較例 14	16-1	Q	704	110	1.69	-50	+30

【0333】実施例176～183
表23に示す正孔輸送剤および電子輸送剤を用いたほかは、実施例170～175と同様にして、単層型電子写真感光体の作製および電気特性の評価を行った。その結

果を表23に示す。

【0334】

【表23】

電荷発生剤：12-2

	正孔 輸送剤	電子 輸送剤	初期電気特性			繰り返し特性	
			V ₀	V _r	E _{1/2}	ΔV ₀	ΔV _r
実施例 176	17-1	6-2	694	92	1.32	-16	+8
実施例 177	17-1	6-3	697	95	1.33	-15	+7
実施例 178	17-1	6-4	702	94	1.33	-17	+10
実施例 179	17-1	6-1	708	92	1.31	-20	+8
実施例 180	17-2	6-2	707	85	1.26	-18	+10
実施例 181	17-2	6-3	706	83	1.24	-14	+6
実施例 182	17-2	6-4	700	88	1.30	-13	+5
実施例 183	17-2	6-1	700	86	1.29	-16	+7

【0335】実施例184～189
表24に示す正孔輸送剤および電子輸送剤を用いたほかは、実施例170～175と同様にして、単層型電子写真感光体の作製および電気特性の評価を行った。その結

果を表24に示す。

【0336】

【表24】

電荷発生剤：12-2

	正孔 輸送剤	電子 輸送剤	初期電気特性			繰り返し特性	
			V ₀	V _r	E _{1/2}	ΔV ₀	ΔV _r
実施例 184	18-1	6-2	703	90	1.12	-26	+15
実施例 185	18-1	6-3	702	86	1.09	-22	+13
実施例 186	18-1	6-4	706	88	1.10	-25	+18
実施例 187	18-1	6-1	705	92	1.15	-25	+17
実施例 188	18-2	6-2	705	94	1.15	-24	+16
実施例 189	18-3	6-2	704	96	1.15	-21	+15

【0337】実施例190~195

正孔輸送剤として、表25に示す2種類の化合物をそれぞれ50重量部ずつ、計100重量部用い、さらに表25に示す電子輸送剤を用いたほかは、実施例170~1

75と同様にして、単層型電子写真感光体の作製および電気特性の評価を行った。その結果を表25に示す。

【0338】

【表25】

電荷発生剤：12-2

	正孔輸送剤	電子輸送剤	初期電気特性			繰り返し特性	
			V ₀	V _r	E _{1/2}	ΔV ₀	ΔV _r
実施例 190	17-1 18-1	6-3	699	75	0.92	-15	+10
実施例 191	17-1 18-2	6-3	700	70	0.90	-16	+9
実施例 192	17-1 18-3	6-3	703	69	0.90	-15	+10
実施例 193	17-2 18-1	6-4	704	64	0.88	-10	+5
実施例 194	17-2 18-2	6-4	701	63	0.85	-12	+6
実施例 195	17-2 18-3	6-4	703	66	0.89	-8	+3

20

【0339】参考例4

3, 4-ジメチルトリプトアントリンの合成

7, 8-ジメチルイサチン10g (0.052モル)とイサチン10g (0.068モル)をピリジン60mlに加え、還流下で約6時間反応させた。反応後、反応液を冷却して析出した結晶をろ取し、メタノールで洗浄し、乾燥することにより、標記化合物4.2g (収率2.9%)を得た。

参考例5

3, 4-ジメチル-2, 6-ジニトロトリプトアントリンの合成

3, 4-ジメチルトリプトアントリン5gを混酸(濃硫酸：濃硝酸=1：1)50ml中に加え、40℃で1時間反応させた。反応後、反応液を氷水に加え、析出した結晶をろ過、水洗、乾燥させ、酢酸から再結晶して標記化合物3g (収率4.5%)を得た。

【0340】融点275℃。

参考例6

7-イソプロピルトリプトアントリンの合成

6-イソプロピルイサチン10g (0.053モル)とイサチン10g (0.061モル)をピリジン60mlに加え、還流下で約6時間反応させた。反応後、反応液を冷却して析出した結晶をろ取し、メタノールで洗浄し、乾燥することにより、標記化合物4.8g (収率31%)を得た。

参考例7

7-イソプロピル-2, 6-ジニトロトリプトアントリンの合成

出発物質として7-イソプロピルトリプトアントリンを用いたほかは参考例2と同様にして反応を行い、標記化

合物を得た。

【0341】融点268℃

合成例19

N-(2, 6-ジエチルフェニル)-3, 4-ジメチル-2, 6-ジニトロトリプトアントリンイミンの合成

3, 4-ジメチル-2, 6-ジニトロトリプトアントリン6gと2, 6-ジエチルアニリン2.6gとを酢酸50mlに溶解させ、還流下で2時間反応させた。反応後、反応液を水400mlに加え、析出した結晶をろ過、水洗、乾燥し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：クロロホルムとヘキサンの混合溶媒)で精製し、標記化合物(前記式(7-1)の化合物)4.6g (収率56%)を得た。

【0342】融点245℃

化合物(7-1)の赤外線吸収スペクトルを図14に示す。

合成例20

N-(2-イソプロピル-6-メチルフェニル)-7-イソプロピル-2, 6-ジニトロトリプトアントリンイミンの合成

出発物質として、7-イソプロピル-2, 6-ジニトロトリプトアントリンと2-イソプロピル-6-メチルアニリンとを用いたほかは合成例19と同様にして反応を行い、標記化合物(前記式(7-2)の化合物)5.3g (収率66%)を得た。

【0343】融点253℃

化合物(7-2)の赤外線吸収スペクトルを図15に示す。

合成例21

N-(2-ピフェニル)-7-イソプロピル-2, 6-ジニトロトリプトアントリンイミンの合成

2-イソプロピル-6-メチルアニリンに代えて2-ア

50

ミノビフェニルを用いたほかは、合成例20と同様にして反応を行い、標記化合物（前記式(7-3)の化合物）を得た。

【0344】融点191℃。

化合物(7-3)の赤外線吸収スペクトルを図16に示す。

電子写真感光体の作製

以下の実施例および比較例において使用した各成分は、電子輸送剤を除いて、実施例120～195および比較例8～14で使用したものと同一であるので、同じ記号または数字で示す。使用した電子輸送剤は以下のとおりである。

【0345】7-1：前記式(7-1)で表されるトリプトアントリンイミン誘導体

7-2：前記式(7-2)で表されるトリプトアントリンイミン誘導体

7-3：前記式(7-3)で表されるトリプトアントリンイミン誘導体

Q：3, 5-ジメチル-3', 5'-ジテトラフル-4, 4'-ジフェノキノン

実施例196, 197および比較例15, 16

電荷発生剤（CGM）、正孔輸送剤（HTM）および電子輸送剤（ETM）として表26に示す各成分を用いたほかは実施例120～129および比較例8～12と同様にしてデジタル光源用単層型電子写真感光体を作製した。

実施例198～200

電荷発生剤5重量部、正孔輸送剤50重量部、電子輸送剤30重量部、結着樹脂100重量部および溶媒800重量部に加え、さらに電子受容性化合物10重量部で配合して単層型感光層塗布液を調製したほかは、実施例196, 197および比較例15, 16と同様にしてデジタル光源用単層型電子写真感光体を作製した。

実施例201および比較例17

電荷発生剤としてペリレン顔料を用いたほかは、実施例196, 197および比較例15, 16と同様にしてアナログ光源用単層型電子写真感光体を作製した。

実施例202および比較例18

電荷発生剤（PcH₂）100重量部、結着樹脂（ポリビニルブチラール）100重量部および溶媒（テトラヒドロフラン）2000重量部をボールミルで50時間混合分散し、電荷発生層用の塗布液を調製した。そして、

この塗布液を導電性基材であるアルミニウム素管の表面にディップコート法にて塗布し、100℃で60分間熱風乾燥させて膜厚1μmの電荷発生層を形成した。

実施例203および比較例19

電荷発生剤としてペリレン顔料を用いたほかは実施例202および比較例18と同様にしてアナログ光源用積層型電子写真感光体を作製した。

【0346】実施例196～203および比較例15～19で得られた各電子写真感光体について、実施例1～33と同様にして、露光後電位V_Lを測定した。その結果を表26に示す。

【0347】

【表26】

	電荷発生剤	正孔輸送剤	電子輸送剤	電子受容性化合物	V _L (V)
実施例 196	PcH ₂	16-1	7-1	—	173
比較例 15	PcH ₂	16-1	Q	—	220
実施例 197	PcTiO	16-1	7-1	—	182
比較例 16	PcTiO	16-1	Q	—	242
実施例 198	PcH ₂	16-1	7-1	BQ	164
実施例 199	PcH ₂	16-1	7-1	Q	149
実施例 200	PcH ₂	16-1	7-1	Bu-DPQ	144
実施例 201	ペリレン	16-1	7-1	—	207
比較例 17	ペリレン	16-1	Q	—	294
実施例 202	PcH ₂	—	7-1	—	259
比較例 18	PcH ₂	—	Q	—	346
実施例 203	ペリレン	—	7-1	—	300
比較例 19	ペリレン	—	Q	—	386

【0348】実施例204～210

電子輸送剤として前記式(7-2)で表される化合物を用いたほかは、実施例196～203と同様にして電子写真感光体を作製した。得られた電子写真感光体について、実施例1～33と同様にして、露光後電位V_Lを測定した。その結果を表27に示す。

【0349】

【表27】

	電荷 発生剤	正孔 輸送剤	電子 輸送剤	電子 受容性 化合物	V _L (V)
実施例 204	PcH ₂	16-1	7-2	-	170
実施例 205	PcTiO	16-1	7-2	-	179
実施例 206	PcH ₂	16-1	7-2	Bu-BQ	154
実施例 207	PcH ₂	16-1	7-2	Bu-DPQ	142
実施例 208	ペリレン	16-1	7-2	-	204
実施例 209	PcH ₂	-	7-2	-	255
実施例 210	ペリレン	-	7-2	-	296

【0350】実施例 211~217

電子輸送剤として前記式(7-3)で表される化合物を用いたほかは、実施例 196~203と同様にして電子写真感光体を作製した。得られた電子写真感光体について、実施例 1~33と同様にして、露光後電位 V_L を測定した。その結果を表 28 に示す。

【0351】

【表 28】

	電荷 発生剤	正孔 輸送剤	電子 輸送剤	電子 受容性 化合物	V _L (V)
実施例 211	PcH ₂	16-1	7-3	-	176
実施例 212	PcTiO	16-1	7-3	-	188
実施例 213	PcH ₂	16-1	7-3	BQ	169
実施例 214	PcH ₂	16-1	7-3	Bu-DPQ	140
実施例 215	ペリレン	16-1	7-3	-	210
実施例 216	PcH ₂	-	7-3	-	261
実施例 217	ペリレン	-	7-3	-	302

【0352】

【発明の効果】本発明の化合物(Y)は電子輸送性に優れている。従って、本発明の化合物(Y)を電子輸送剤として使用した電子写真感光体は優れた感度を有するという効果がある。また、トリプトアントリンイミン誘導体(Y)からなる電子輸送剤と、フェニレンジアミン誘導体(2)からなる正孔輸送剤とを含有することにより、優れた感度を示すと共に、耐摩耗性にも優れた有機感光層を有する電子写真感光体を得ることができる。

【0353】さらに、トリプトアントリンイミン誘導体(Y)からなる電子輸送剤と、ベンジジン誘導体(3)~(5)から選ばれる正孔輸送剤とを含有することにより、優れた感度を示すと共に、感光層のガラス転移温度が十分に高く、耐久性および耐熱性に優れた電子写真感光体を得られる。従って、本発明の感光体を使用することにより、複写機やプリンター等の高速化を図ることができ

る。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明における酸化還元電位を求めるための牽引電圧(V)と電流(A)との関係を示すグラフである。

【図 2】合成例 1 で得た化合物の赤外線吸収スペクトルである。

20 【図 3】合成例 2 で得た化合物の赤外線吸収スペクトルである。

【図 4】合成例 3 で得た化合物の赤外線吸収スペクトルである。

【図 5】合成例 4 で得た化合物の赤外線吸収スペクトルである。

【図 6】合成例 5 で得た化合物の赤外線吸収スペクトルである。

【図 7】合成例 6 で得た化合物の赤外線吸収スペクトルである。

30 【図 8】合成例 7 で得た化合物の赤外線吸収スペクトルである。

【図 9】合成例 8 で得た化合物の赤外線吸収スペクトルである。

【図 10】合成例 9 で得た化合物の赤外線吸収スペクトルである。

【図 11】合成例 10 で得た化合物の赤外線吸収スペクトルである。

【図 12】合成例 12 で得た化合物の赤外線吸収スペクトルである。

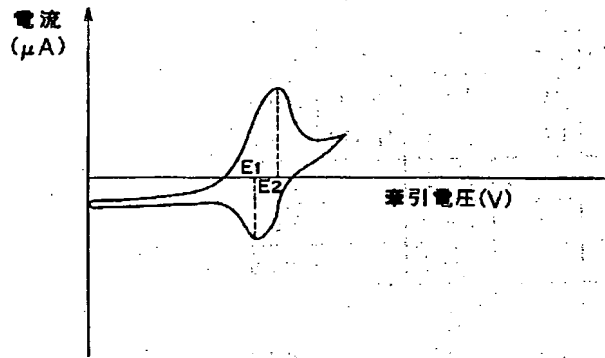
40 【図 13】合成例 13 で得た化合物の赤外線吸収スペクトルである。

【図 14】合成例 19 で得た化合物の赤外線吸収スペクトルである。

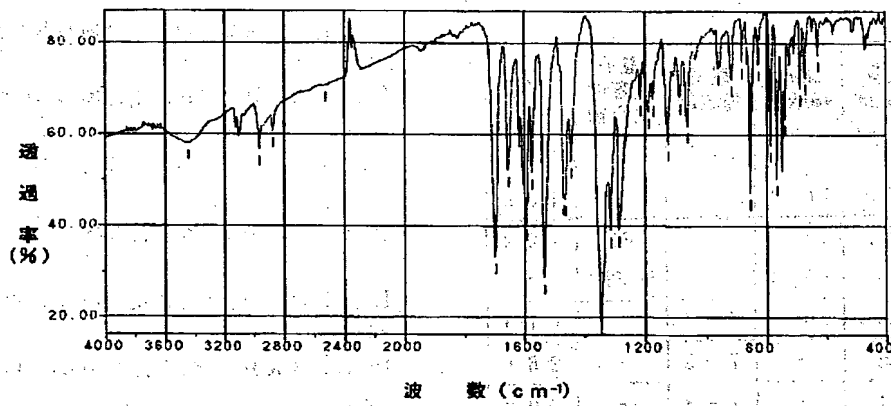
【図 15】合成例 20 で得た化合物の赤外線吸収スペクトルである。

【図 16】合成例 21 で得た化合物の赤外線吸収スペクトルである。

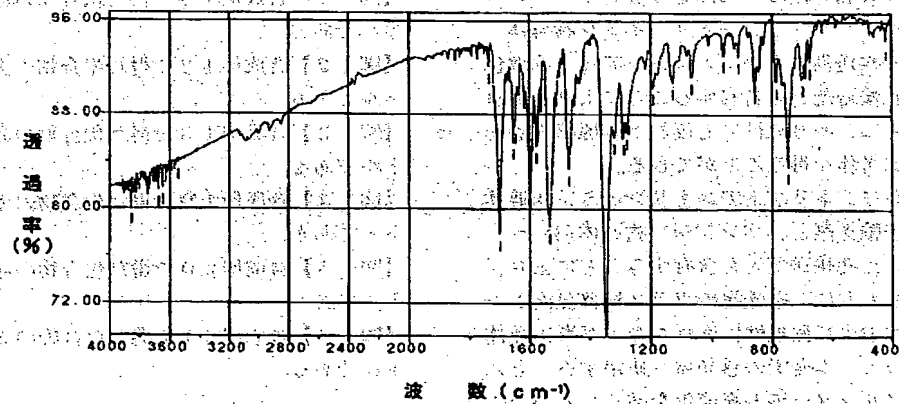
【図1】



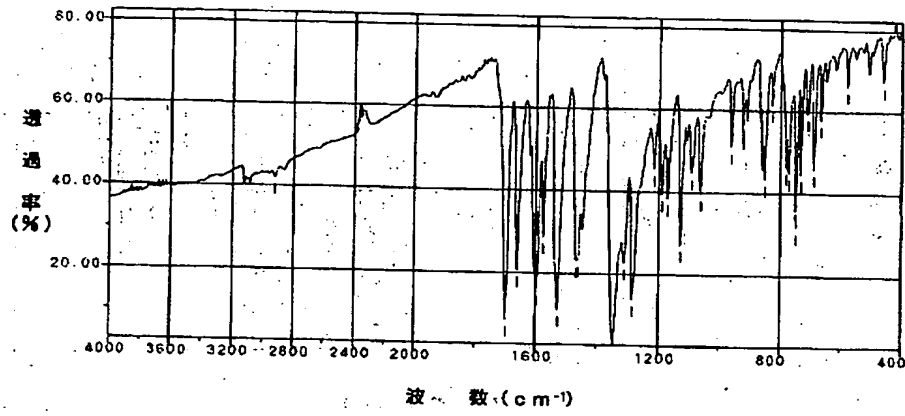
【図2】



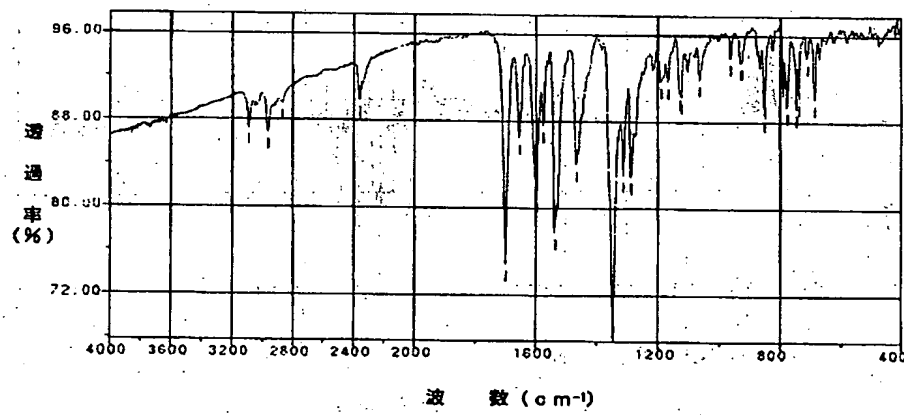
【図3】



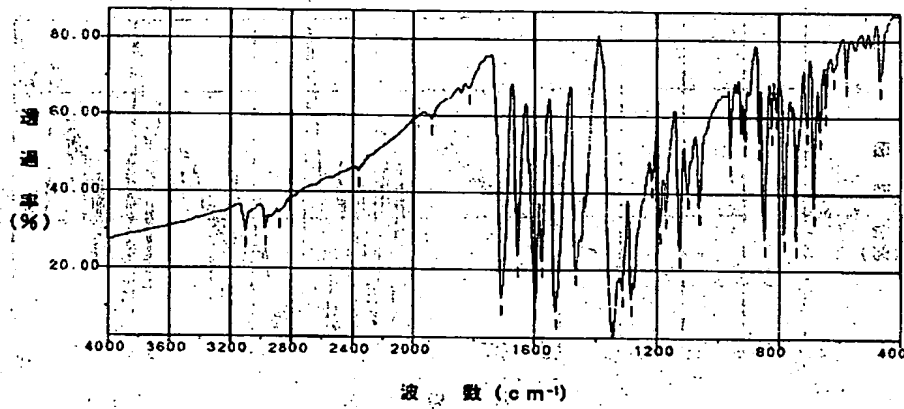
【図4】



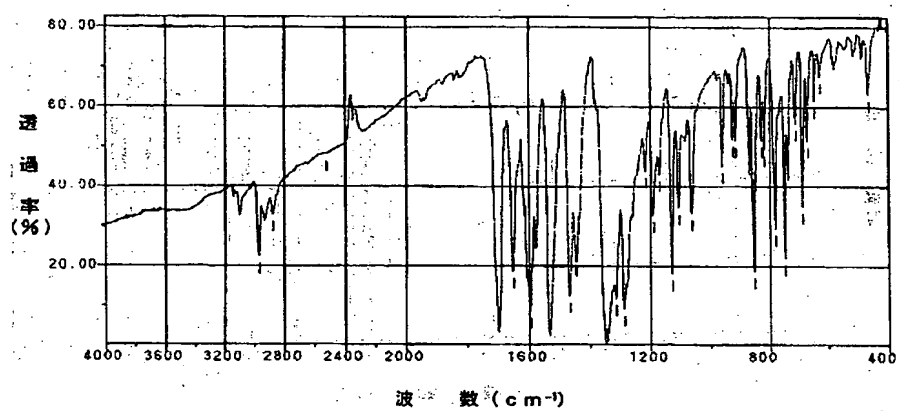
【図5】



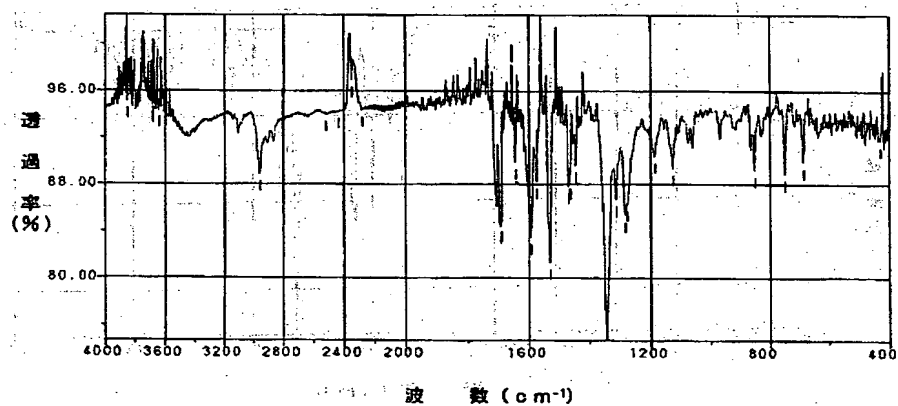
【図6】



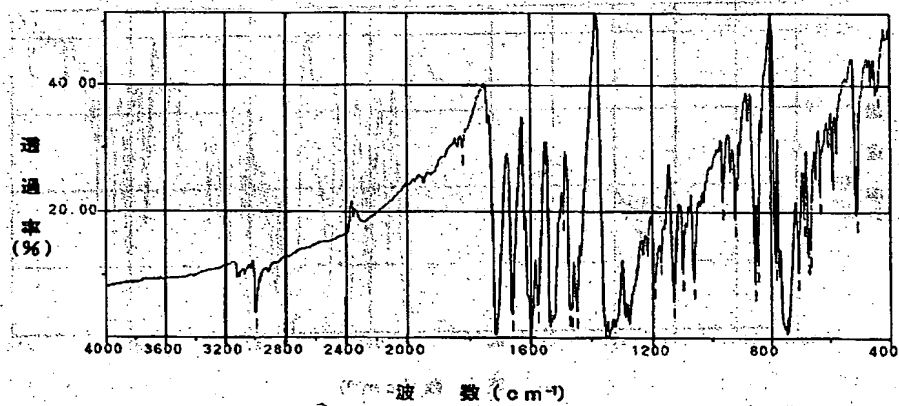
【図 7】



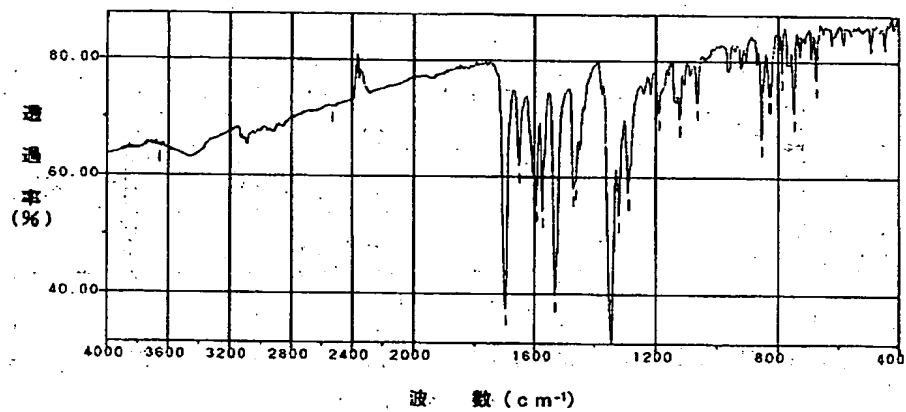
【図 8】



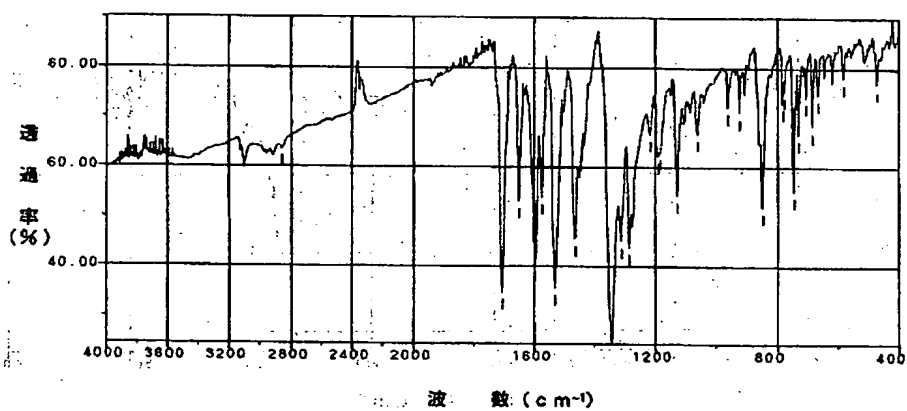
【図 9】



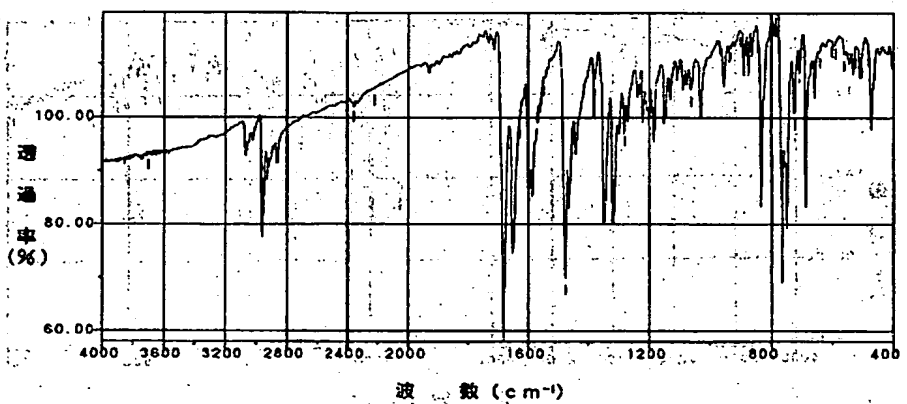
【図10】



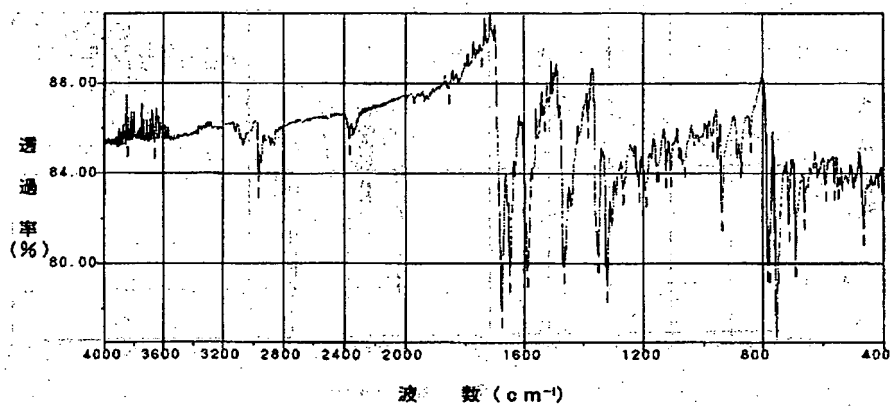
【図11】



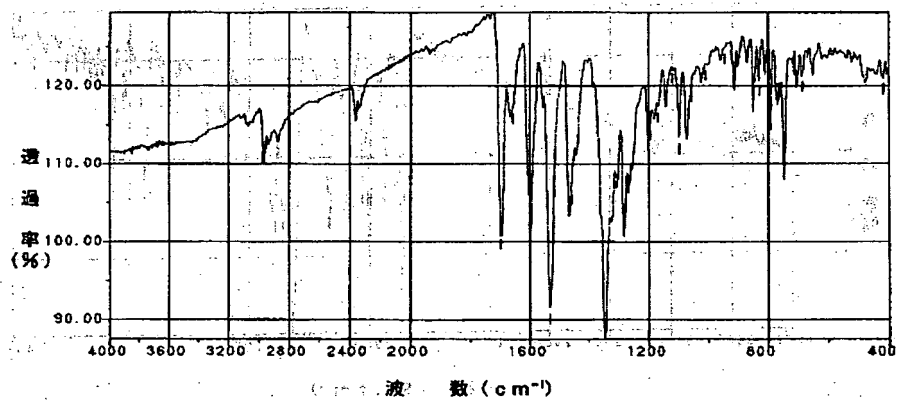
【図12】



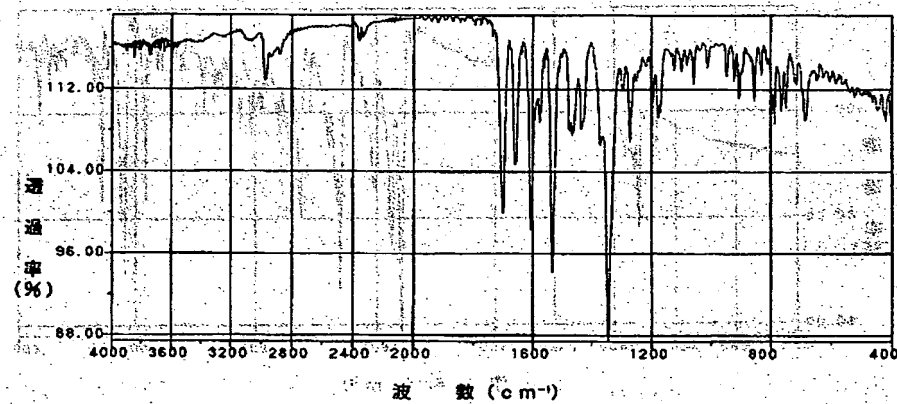
【図13】



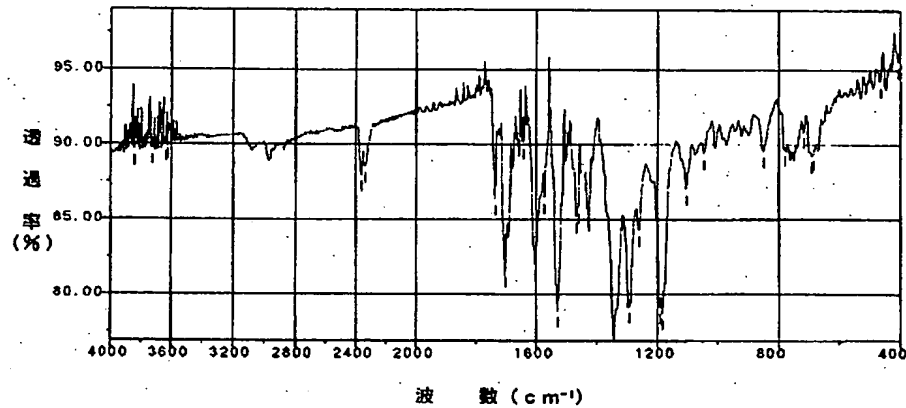
【図14】



【図15】



【図16】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶ G 0 3 G 5/06	識別記号 3 7 1	庁内整理番号	F I G 0 3 G 5/06	技術表示箇所 3 7 1
(31)優先権主張番号 特願平7-180305 (32)優先日 平7(1995)7月17日 (33)優先権主張国 日本(JP) (31)優先権主張番号 特願平7-180306 (32)優先日 平7(1995)7月17日 (33)優先権主張国 日本(JP)			(72)発明者 上垣内 寿和 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内 (72)発明者 田中 裕二 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内 (72)発明者 秋葉 伸子 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内 (72)発明者 渡辺 征正 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内 (72)発明者 花谷 靖之 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内 (72)発明者 岩崎 宏昭 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内	
(72)発明者 斎藤 栄 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内 (72)発明者 松本 俊一 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内 (72)発明者 深見 季之 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内 (72)発明者 山里 一郎 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内				

THIS PAGE BLANK (USPTO)